

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA,
METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA**

E.A.P. DE INGENIERÍA METALÚRGICA

**Caracterización y optimización de parametros de
Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a
nivel laboratorio**

AUTOR

Jesús Ricardo Soto Barinotto

Alexis Solís Solís

TESIS

Para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Lima – Perú

2012

AGRADECIMIENTOS

Un especial agradecimiento a:

M.Sc. Daniel Lovera Dávila Profesor Principal EAP. Ingeniería Metalúrgica – UNMSM.

Por sus invalorable consejos y contribuciones en calidad de asesor de tesis del presente proyecto de investigación.

A los Profesores responsables de los ambientes y laboratorios de la E.A.P de Ing. Metalúrgica donde se realizaron las pruebas.

Ing. Jurgen A. Picardo

Gerente Regional COGNIS Corporation Mining Chemicals Technology

Por proveernos el extractante LIX 612N-LV y sus valiosas recomendaciones para llevar a cabo con éxito las pruebas de extracción por solventes.

CSI - Consejo superior de Investigación - Vicerrectorado de Investigación

UNMSM por su apoyo financiero que permitió la adquisición de los equipos y materiales necesarios para el desarrollo del presente proyecto.

Ing. José Antonio Tord - Gerente General INSPECTORATE SERVICES PERU SAC por su invaluable ayuda con los análisis químicos y brindarnos acceso a sus laboratorios.

INDICE DE CONTENIDO

Resumen	1
Capítulo 1: Introducción	3
1.1 Generalidades	3
1.2 Antecedentes y Fundamentación Técnica Científica.....	7
1.3 Planteamiento del problema	8
1.3 Antecedentes y Fundamentación Técnica Científica.....	8
1.4 Hipótesis.....	8
1.5 Objetivos	8
1.6 Metas específicas.....	8
1.7 Justificación	9
1.8 Limitaciones	9
Capítulo 2: Marco teórico	
2.1 Cobre.....	10
2.2 Especies minerales comerciales de cobre	12
2.3 Metalurgia del cobre	13
2.3.1 Pirómetalurgia	13
2.3.2 Hidrometalurgia	14
2.4 Usos del cobre	14
2.4.1 En la industria de las comunicaciones y manufacturera	14
2.4.2 El cobre en la agricultura e industria de la construcción	15
2.4.3 Aleaciones de Cobre	15
2.5 Purificación y concentración de la solución	16
2.6 Extracción por solventes (SX)	17
2.6.1 Proceso SX – EW del cobre	18
2.6.2 Descripción del proceso	18
2.6.3 Reextracción (Stripping).	19
2.6.4 Base de la transferencia de cobre.	20
2.6.5 Etapa de Extracción	21
2.6.6 Etapa de Reextracción	22

2.6.7	Configuración de una planta de extracción por solvente (SX)	22
2.6.8	Conceptos fundamentales	25
2.6.8.1	Coeficiente de distribución	25
2.6.8.2	Selectividad	26
2.6.8.3	Influencia del pH	26
2.6.8.4	Determinación del número de etapas de Extracción y Reextracción	
	Isoterma de distribución	29
2.6.8.5	Punto de saturación	30
2.6.8.6	Recta de operación	31
2.6.9	Diagrama de Mc Cabe – Thiele	32
2.6.10	Reactivos utilizados en SX de cobre	35
2.6.11	Tipos y características de reactivos	36
2.6.12	Tipos de extractantes	37
2.6.13	Arrastres y continuidad	39
2.6.14	Recuperación del orgánico	39
2.6.15	En Electrolito	40
2.6.16	En Refino	40
2.6.17	Remoción del acuoso	40
2.7.	Procesos electrometalúrgicos	41
2.7.1	Proceso electroquímico	42
2.7.2	La medición de potenciales de electrodo	44
2.7.3	Tipos de electrodos de referencia	45
2.7.4	Escala normal de potenciales	46
2.7.5	Ley de Faraday	48
2.7.6	El Equivalente Electroquímico (EEQ)	49
2.7.7	Eficiencia de corriente	49
2.7.8	Aspectos cinéticos	50
2.7.9	Densidad de corriente	50
2.7.10	Ecuación de Nernst	51
2.7.11	Polarización electroquímica	52
2.7.12	Medición del voltaje de celda	54
2.7.13	Diagramas de estabilidad Pourbaix	55
2.8.	Electro obtención de cobre (EW)	58

2.8.1	Descripción del proceso de electro obtención del cobre	58
2.8.2	Reacciones de Electro obtención	59
2.8.3	Reacción de celda global	61
2.8.3	Evolución del oxígeno	62
2.9	Parámetros en la electroobtención del cobre	65
2.9.1	Densidad de corriente	65
2.9.2	Contenido de cobre en el electrolito	65
2.9.3	Contenido de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	65
2.9.4	Dosificación de reactivos	66
2.9.5	Temperatura de celda	67
2.9.6	Flujo del electrolito a las celdas.....	67
2.9.7	Contenido de cloruros (Cl ⁻).....	67
2.9.8	Contenido de solvente orgánico	68
2.9.9	Contenido de hierro	68
2.10	Productos de la electroobtención	68
2.10.1	Supresión de niebla de ácido	69
2.11	Calidad del cátodo de cobre electro obtenido	69
2.11.1	Efectos del contenido de cobre en el electrolito sobre calidad del cobre electro obtenido	70
2.11.2	Efectos de la densidad de corriente sobre la calidad del cobre electro obtenido	72
2.12	Maximizar el rendimiento de la corriente	73
2.13	Cantidad de cobre electro obtenido.....	74
Capítulo 3:	Metodología de trabajo	77
3.1	Generalidades	77
3.2.	Caracterización mineralógica del mineral de cobre	78
3.3	Tostacion y lixiviacion de calcina de cobre	80
3.3.1	Procedimiento experimental en la tostación-lixiviación.....	81
3.4.	Extracción por solventes	88
3.4.1	Extractante a emplear	88
3.4.2	Gráficos de extracción por solventes - diagramas de Mc Cabe Thiele..	89
3.4.3	Variables de operación en la extracción por solventes.....	91
3.4.3.1	Etapas de extracción.....	91

3.4.3.2 Etapa de reextracción.....	93
3.5. Acondicionamiento para producir un OD que sea representativo.	95
3.5.1 Parámetros iniciales empleados en la SX	96
3.5.2 Efecto de variación del pH.....	97
3.5.3 Efecto de variación de la línea de operación.....	98
3.5.4 Reextracción con dos etapas simuladas valores entre 27 y 36g/l Cu ...	99
3.5.5 Con dos etapas reextracción valores entre 36 y 46g/l Cu	102
3.5.6 Cargas cíclicas en reextracción.....	106
3.6. Material y método en las pruebas electroquímicas	107
3.6.1 Equipos del sistema electrolítico	107
3.6.2 Solución electrolito	109
3.6.2.1 Reactivos.....	110
3.7 Desarrollo de las pruebas de electro obtención de cobre	111
3.7.1 Mediciones electroquímicas	111
3.7.1.1 Medición del Voltaje de Electro obtención vs. Densidad de corriente	111
3.7.1.2 Medición del voltaje de celda vs. Distancia entre electrodos.....	113
3.7.1.3 Medición de la eficiencia de corriente vs. Densidad de corriente	114
3.7. 2 Prueba de electro deposición de cobre	116
Capítulo 4: Discusión de resultados	121
4.1. Calidad del cobre electo obtenido	121
4.2. Análisis metalográfico.....	121
4.3. Análisis por difracción de rayos X	123
4.4. Análisis químico del cobre electro obtenido	126
Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones	129
Capitulo 6: Bibliografía	131
Anexos	133

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Producción Metálica en el 2010 por participación por empresas mineras	5
Figura 2: Ranking Mundial del Cobre 2010	5
Figura 3: Precio Internacional del Cobre, desde 28 Febrero 2002 hasta 27 Febrero 2012.....	6
Figura 4: Esquema general del tratamiento hidrometalúrgico de un mineral ...	17
Figura 5: Planta extracción por solventes en una operación de Lixiviación de cobre	19
Figura 6: Esquema cíclico del proceso Lixiviación – Extracción por Solventes – Electro obtención de Cu	20
Figura 7: Esquema mezclador – sedimentador para operaciones de Extracción y Reextracción.....	21
Figura 8: Configuración de un circuito 2E – 1S	22
Figura 9: Unidad de intercambio Iónico líquido para Cobre, representación de una planta 3 E-2 S.....	24
Figura 10: Extractibilidad de elementos metálicos disueltos, en función del pH, con una oxima comercial (LIX 84)	28
Figura 11: Construcción de una isoterma de extracción	30
Figura 12: Esquema de una extracción en contra corriente	31
Figura 13: Diagrama MC Cabe-Thiele para una extracción en 2 etapas de cobre contenido en una solución rica de 2.5 g/l Cu.....	33
Figura14: Extracción de cobre en una planta industrial, donde no se alcanza el equilibrio (isoterma de distribución)	34
Figura15: Diagrama de Mc Cabe-Thiele para una reextracción en 1 etapa de cobre contenido en un orgánico cargado de 3,9 g/l Cu	35
Figura 16: Estructura química general de las Oximas utilizadas Comercialmente para la recuperación de cobre.....	36
Figura17: Tipos de continuidad	39
Figura18: Celdas electrolítica y galvánica	43
Figura19: Circuito de potencióstático utilizado para el trazado de Curvas de polarización	53
Figura 20: Curva de polarización de un electrodo	53

Figura 21: Diagrama de potencial – pH para el sistema Pb - H ₂ O a 25 °C.....	55
Figura 22: Diagrama de potencial – pH para el sistema Sn – H ₂ O a 25 °C.....	56
Figura 23: Diagrama de potencial – pH para el acero AISI 316	57
Figura 24: Proceso de electro obtención de cobre	60
Figura 25: Curvas de polarización para la EW de cobre	62
Figura 26: Gráfico del efecto de la Densidad de Corriente.....	72
Figura 27: Gráfica de la Estriación vs. Densidad de corriente.....	73
Figura 28: Efecto del hierro contenido en el electrolito sobre la eficiencia de corriente	74
Figura 29: Vista isométrica de la cuba electrolítica empleada para las pruebas de electroobtención de cobre con (02) ánodos de Pb-Sn y cátodo (01) de acero inoxidable AISI 316 L	76
Figura 30: Microfotografía 200X, se aprecian partículas liberadas de calcopirita (cp), esfalerita (ef), arsenopirita (apy) y de gangas (GGs); además partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la pirrotita (po)	79
Figura 31: Microfotografía 200X, Partículas libres de calcopirita (cp), pirrotita (po), esfalerita (ef), covelita (cv) y gangas (GGs); además partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la pirrotita (po)	80
Figura 32: Gráfica de cinética de lixiviación, con las condiciones de lixiviación de la calcina	85
Figura 33: Gráfica de recuperaciones de cobre, con las condiciones de lixiviación de calcina.....	85
Figura 34: Muflas eléctricas del laboratorio de pirometalurgia EAP Ing. Metalúrgica – UNMSM y del laboratorio de fundición de Inspectorate Services Perú SAC	86
Figura 35: Lixiviación de calcina de cobre, en agitador magnético en vaso de vidrio de 500 ml	86
Figura 36: Licor de lixiviación (sulfato de cobre) filtrado, al lado de los ripios de calcina	87
Figura 37: Lixiviación de las calcinas de cobre, en tanque de agitación	87
Figura 38: Extracción de licor de lixiviación.....	90
Figura 39: Separación de la fase acuosa cargada (Cu ²⁺) de la fase orgánica. Pera separadora de fases, 500 ml	90
Figura 40: Separación de la fase acuosa cargada (Cu ²⁺) de la fase	

Orgánica. Pera separadora de fases, 500 ml	91
Figura 41: Gráfico de Mc. Cabe Thiele, con línea de operación $O/A = 1/1$ condiciones iniciales.....	97
Figura 42: Gráfico con línea de operación $O/A = 1/1$ variando pH	98
Figura 43: Gráfico Mc.Cabe -Thiele con línea de operación $O/A = 2/1$	99
Figura 44: Diagrama de Mc.Cabe -Thiele con 2 Etapas de reextracción valores entre 27 y 36 g/l Cu.....	100
Figura 45: Diagrama de Mc.Cabe -Thiele con 1 Etapa de reextracción valores entre 27 y 36 g/l Cu.....	102
Figura 46: Diagrama de McCabe -Thiele con 2 Etapas de reextracción. Valores entre 36 y 46 g/l Cu	103
Figura 47: Esquema General experimental en las pruebas SX.....	104
Figura 48: Flowsheet General SX valores entre 27 y 36 g/lCu.....	105
Figura 49: Gráfica Densidad de corriente vs. Voltaje, durante las pruebas a diferentes densidades de corriente.....	112
Figura 50: Gráfica del voltaje de celda vs. Distancia entre electrodos a una Densidad de corriente constante igual a 217.19 amp/m^2	114
Figura 51: Gráfica Densidad de corriente vs. Eficiencia de corriente a un Voltaje de celda promedio 2.32 voltios.....	116
Figura 52: Elementos del sistema electrolítico, fuente de corriente continua, celda y multímetro	118
Figura 53: Vista superior de la celda de electro obtención de cobre, 2 ánodos de Pb-Sn y 1 cátodo de acero AISI 316L.....	119
Figura 54: Cosecha de cobre electro obtenido en cátodo de acero AISI 316L	119
Figura 55: Lámina de cobre deslaminado del cátodo de acero inoxidable AISI 316L	120
Figura 56: Reactivos acondicionadores del electrolito, Guartec y sulfato de cobalto.....	120
Figura 57: Probeta de la muestra CAT-1, atacada con cloruro férrico al 3% .	121
Figura 58: Microestructura a 200 X de la muestra de Cobre metálico CAT-1	122
Figura 59: Microestructura a 500 X de la muestra de Cobre metálico CAT-1.	123
Figura 60: Difractograma de rayos X de la muestra de cobre CAT-1 (lámina de cobre)	125

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Producción de los principales metales en el Perú 2007 - 2010	4
Tabla 2: Propiedades químicas del Cobre.....	11
Tabla 3: Especies minerales comerciales de cobre	12
Tabla 4: Soluciones, concentraciones y acidez.....	23
Tabla 5: Reactivos extractantes de uso actualmente	38
Tabla 6: Valor de los Potenciales de electrodo de referencia secundarios, incluido electrodo referencia estándar Hidrogeno	46
Tabla 7: Potenciales de electrodo de los elementos	47
Tabla 8: Componentes del voltaje de celda en la electro obtención del Cobre	64
Tabla 9: Calidad del cobre electro obtenido respecto al contenido de Cobre y la densidad de corriente.....	71
Tabla10: Composición química del mineral de cabeza y calcina	78
Tabla11: Reporte de análisis del mineral de cabeza, método de análisis ICP, código de muestra ISP-142	78
Tabla 12: Cuadro de las especies mineralógicas presentes y su grado de liberación	79
Tabla 13: Cuadro de Tiempo vs. Consumo de H ₂ SO ₄	82
Tabla 14: Lixiviación PLS 8.1 g/l Cu.....	84
Tabla 15: Lixiviación PLS 4.72 g/lCu.....	84
Tabla 16: Propiedades LIX 612N-LV COGNIS.....	88
Tabla 17: Data de la curva de equilibrio inicial	96
Tabla 18: Data de curva de equilibrio variando pH.....	97
Tabla 19: Reextracción con dos etapas valores entre 27 y 36 g/l Cu.....	100
Tabla 20: Con una etapa reextracción valores entre 27 y 36 g/l Cu.....	101
Tabla 21: Con dos etapas reextracción valores entre 36 y 46g/l Cu	102
Tabla 22: EC (35.91 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas	106
Tabla 23: EC (36.73 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas	107
Tabla 24: EC (46.7 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas	107
Tabla 25: Composición química del ánodo Pb-Sn.....	108
Tabla 26: Composición química del cátodo de acero AISI 316L	109
Tabla 27: Concentración del electrolito usado, tipo de ensayo AAS,	

Muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, reporte de análisis, Lab. H&F SAC.....	110
Tabla 28:Reporte de análisis químico, tipo de ensayo ICP multielementos, muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, Lab.C.H. Plenge & Cia. S.A.....	110
Tabla 29: Valores del Voltaje de celda. Densidad de corriente	112
Tabla 30: Datos del voltaje de celda vs. Distancia entre electrodos a una densidad de corriente constante igual a 217.19 amp/m^2	113
Tabla 31: Cuadro de pesos electro obtenidos teóricos y reales.....	115
Tabla 32: Eficiencia de corriente (Eff) vs. Densidad de corriente (Dc)	115
Tabla 33: Datos del análisis por difracción de rayos X de la muestra “Lámina metálica” (CAT-1)	125
Tabla 34: Cuadro comparativo de la muestra de cobre CAT-1 respecto a la norma ASTM B115-91 Grado	126
Tabla 35: Cuadro comparativo de la muestra de cobre CAT-2 respecto a la norma ASTM B115-91	127

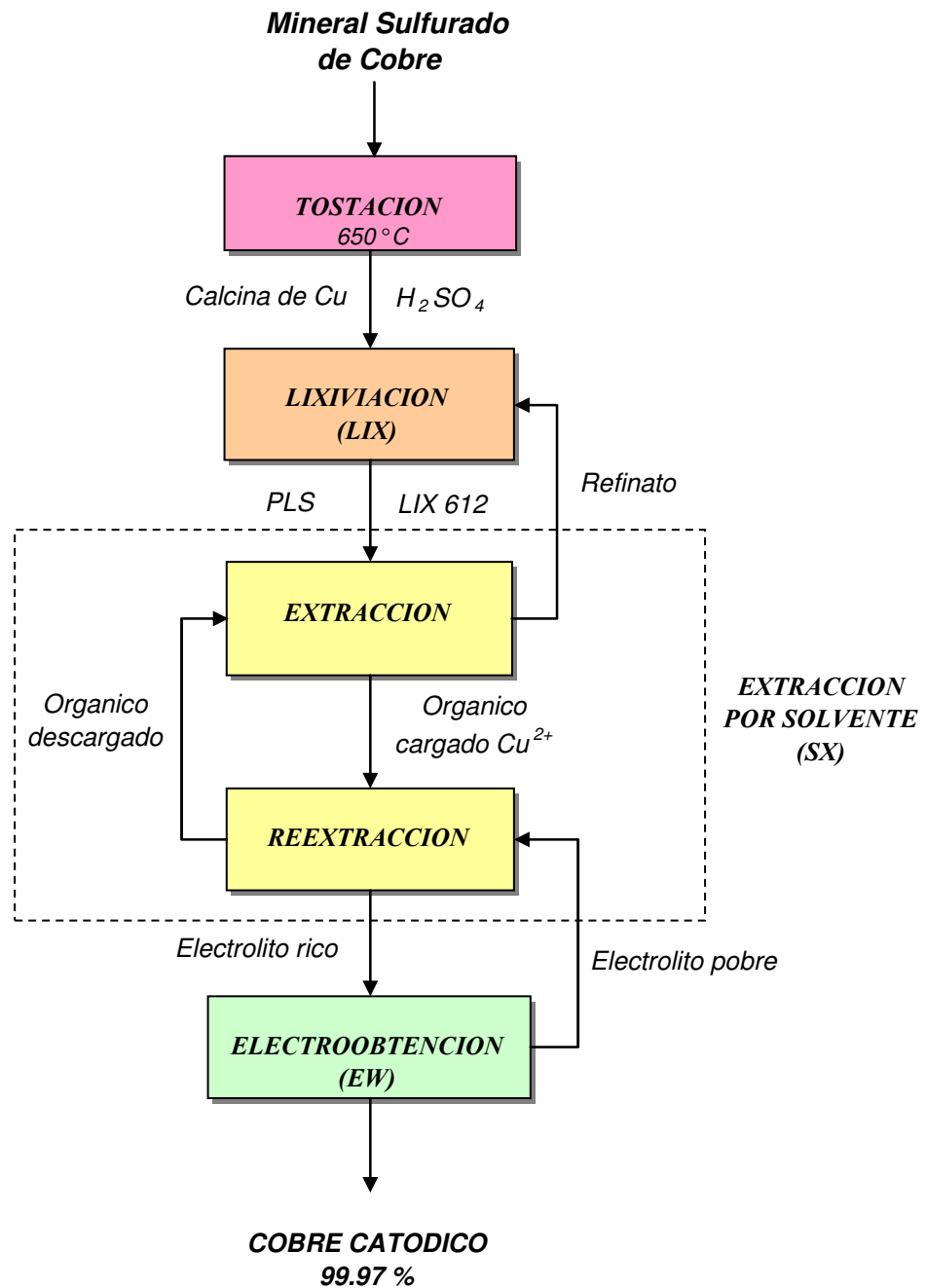
RESUMEN

El presente proyecto de investigación a nivel laboratorio tiene por objetivo caracterizar y evaluar los parámetros significativos de operación en los procesos de Lixiviación (LIX), extracción por solvente (SX) y la electroobtención (EW) a fin de obtener cobre fino.

El mineral de cabeza utilizado en las pruebas, es un sulfuro de cobre (calcopirita asociado con escalerita y pirita), para poder lixiviarlos se hizo una tostación oxidante a 650 °C. Luego la calcina producida con un Ley de cobre de 4.48%, fue sometida a una lixiviación ácida (10 g/l H₂SO₄). Se obtuvo un PLS de una concentración de 8.1 g/l a partir de la lixiviación de la calcina de cobre. En las pruebas de extracción por solvente (SX) se empleó el LIX 612N-LV, de elevada selectividad del Cu²⁺ obteniéndose en la etapa de re-extracción una solución acuosa de más de 27 gr/l Cu y otra de más de 46 g/l Cu. Estas soluciones concentradas fueron utilizadas como electrolito en la electroobtención de cobre (EW), los electrodos empleados son de Pb-Sn (ánodo) y Acero AISI 316-L (cátodo).

La calidad del cobre electro obtenido fue de 99.969 %, bajo condiciones de operación similares utilizadas a nivel industrial. Sin embargo los elementos críticos (S, Fe, Pb) que determinan la calidad del cátodo de cobre de GRADO 1 COMEX sobrepasaron los límites aceptados. Debido en gran medida a las limitaciones del laboratorio, los arrastres físicos incurridos en las etapas de extracción por solventes (SX) y electro-obtención (EW). Sin embargo la calidad del cobre producido es valida para otras aplicaciones que no sean conductores eléctricos, como piezas de aleaciones no ferrosas.

ESQUEMA GENERAL DEL PROYECTO DE TESIS



Fuente: Presente trabajo

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1. GENERALIDADES

La minería es uno de los sectores más importantes de la economía peruana y representa normalmente más del 50% de las exportaciones peruanas con cifras alrededor de los 14 mil millones de dólares al año.

Los principales minerales que exporta nuestro país son: cobre, oro, hierro, plata, zinc y plomo entre otros. Actualmente todos ellos son fuertemente demandados como insumos para procesos industriales de alto nivel tecnológico. El Perú posee el 16% de las reservas de minerales conocidas, incluyéndole 15% de las de cobre y el 7% de las de zinc. Se estima que hasta el día de hoy el Perú únicamente ha extraído el 12% de sus recursos minerales y que con tecnología adecuada puede triplicar su actual producción, especialmente en metales básicos. Con la sostenible alza de los precios de los metales el Perú se ha posicionado ventajosamente en la minería mundial, manteniendo un liderazgo minero en Latinoamérica y una sólida historia y trayectoria minera.

1.1.1. PRODUCCIÓN MINERO METALÚRGICA DE COBRE

La producción de cobre durante el año 2010 fue de 1'247,126 T.M.F., disminuyendo en 2.28% con relación a la del año 2009 (1'276,249 T.M.F.).

Esto se explica por las menores cifras reportadas por las empresas Xstrata Tintaya, Antamina y Southern, cuya producción descendió en 13.26%, 5.63% y 5.54%, respectivamente, en comparación al 2009.

Es de destacar el aumento de la producción que dieron cuenta Sociedad Minera El Brocal, Compañía Minera Milpo, Minera Pampa de Cobre y Gold Fields La Cima, cuya producción se incrementó en 84.33%, 18.04%, 15.01% y 12.97%, respectivamente. En diciembre, la producción fue de 115,171 T.M.F., mayor en 2.89% a la de similar mes del año 2009 (111,939 T.M.F.).

Las cifras del año 2009 mostraron que Perú desplazó a Estados Unidos del segundo puesto en la clasificación mundial de producción de cobre que lidera Chile. Sin embargo con la próxima apertura de la minas Toromocho, Las Bambas y Anta pacay el Perú cuadruplicara su producción de Cobre en los próximos años consolidara como un país líder y acortando distancia con el primer productor Chile.

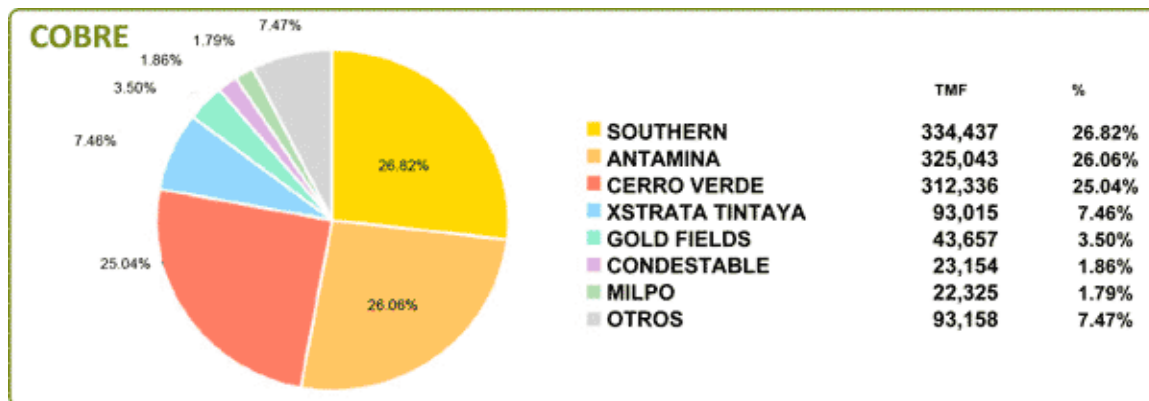
Con los ingentes recursos de cobre que posee el Perú, cuya exportación producirá la mayor cantidad de divisas para Perú, es la piedra angular de su crecimiento económico y desarrollo.

Tabla 1: Producción de los principales metales en el Perú 2007 - 2010.

PRODUCCIÓN	UNID.	ANUAL			ENERO-DICIEMBRE		
		2007	2008	2009	2009	2010	VAR%
Cobre	TMF	1,190,274	1,267,867	1,276,249	1,276,249	1,247,126	-2.28%
Oro	Gr. Finos	170,235,864	179,870,473	183,994,692	183,994,692	163,400,376	-11.19%
Zinc	TMF	1,444,361	1,602,597	1,512,931	1,512,931	1,470,510	-2.80%
Plata	Kg. Finos	3,501,462	3,685,931	3,922,708	3,922,708	3,637,412	-7.27%
Plomo	TMF	329,165	345,109	302,459	302,459	261,902	-13.41%
Hierro	TLF	5,103,597	5,160,707	4,418,768	4,418,768	6,042,644	36.75%
Estaño	TMF	39,019	39,037	37,503	37,503	33,848	-9.75%
Molibdeno	TMF	16,787	16,721	12,297	12,297	16,963	37.95%
Tungsteno	TMF	-	-	634	634	716	13.07%

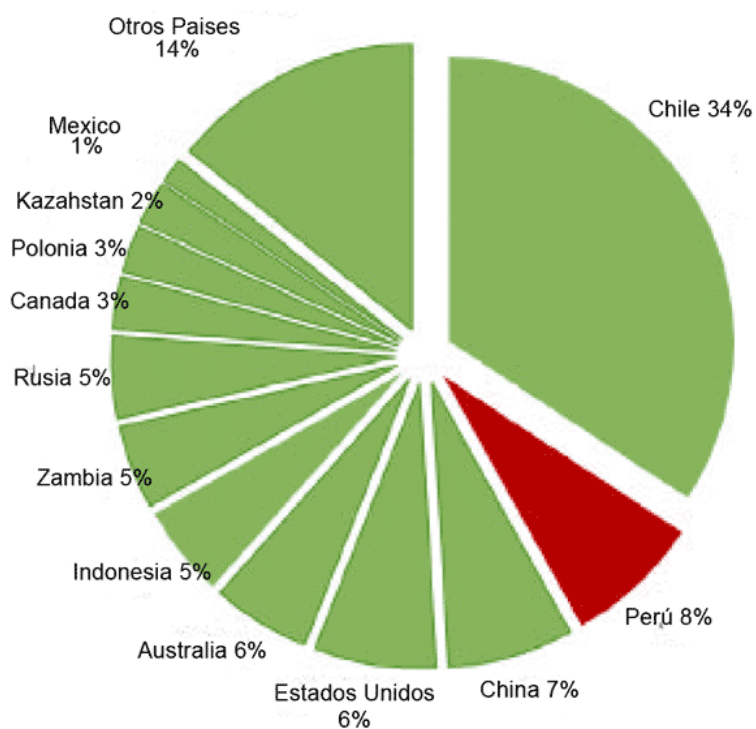
(Fuente: Balance de Minería del Perú 2010, MinPeru)

Figura 1: Producción Metálica en el 2010 por participación por empresas mineras.



(Fuente: Balance de Minería del Peru 2010, MinPeru)

Figura 2: Gráfica Ranking Mundial del Cobre 2010



(Fuente: Balance de Minería del Peru 2010, MinPeru)

Figura 3: Precio Internacional del Cobre, desde 28 Febrero 2002 hasta 27 Febrero 2012.



Fuente: InfoMine.com

1.2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTACION TECNICA CIENTIFICA.

A pesar que la extracción por solvente (denominada SX por la sigla solvent extraction), es una técnica de separación empleada desde comienzo del siglo 20 en la industria Petroquímica y Farmoquímica, solamente a mediados de éste, se aplicó en la hidrometalurgia para extraer metales nucleares. En la industria del cobre, se aplicó industrialmente a fines de la década del 60, hoy en día, las plantas con SX están permitiendo recuperar más cobre provenientes de diferentes soluciones.

El empleo de los procesos de LIX/SX/EW de cobre en forma integral fue desarrollado en la década de los años 60, en 1964 la compañía General Mills anuncio haber descubierto el LIX 64 para la extracción de Cobre. En 1966 en Arizona se abrió la primera planta de SX y EW para recuperar Cobre.

Una ventaja de la SX es que no esta restringida a soluciones de lixiviación en acido sulfúrico, sino también que se puede usar en medio amoniacal o medio cloruro.

En el año 1976 la empresa estatal Minero Perú - Cerro Verde implemento la primera planta de LIX/SE/EW para óxidos de cobre con una producción 90 TMS/día de cobre fino. En la actualidad Cerro Verde lixivia minerales mixtos De cobre, a nivel de investigación hay antecedentes de lixiviación de sulfuros primarios en autoclave (Habashi F, 2009).

Los modelos existentes predicen el coeficiente de Distribución en base a datos de equilibrio, por ejemplo, midiendo el pH de equilibrio después del contacto. Aquí se formula un modelo que permite predecir el equilibrio completo, partiendo de las condiciones iniciales tales como razón orgánico-acuoso, concentración inicial de extractante, pH inicial y concentración de cobre inicial. Con este modelo es posible confeccionar el diagrama de McCabe - Thiele para un sistema de extracción por solvente de cobre utilizando agentes quelantes. (Navarro P. 2005).

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Según como se ha planteado el problema en cuestión es demostrar a nivel laboratorio, la obtención de cobre electrolítico, a partir de lixiviación de calcinas de cobre, con contenidos relativamente altos de Zn-Fe.

1.4. HIPOTESIS

Mediante una secuencia adaptada operativa de los procesos de LIX/SX/ EW e identificando en forma integral las variables significativas de estos procesos es posible obtener cobre electrolítico de alta pureza a nivel laboratorio a partir de calcinas.

1.5. OBJETIVOS

Caracterizar las condiciones óptimas a nivel laboratorio que deben tener los parámetros de operación durante la lixiviación (LIX), la extracción por solvente (SX) y electroobtención (EW), empleando el extractante orgánico LIX 612N-LV de COGNIS, a partir de un PLS de lixiviación en medio ácido para poder obtener cobre electrolítico, ya que generalmente estos parámetros operativos no son tratados integralmente.

Proponer una secuencia adaptada operativa óptima a nivel laboratorio de los procesos LIX/SX/EW y obtener cátodos de cobre (láminas) de alta pureza de cobre, aproximándose al grado electrolítico.

Poner los resultados de la investigación a disposición de la comunidad académica.

1.6. METAS ESPECÍFICAS

Obtener un óptimo nivel de recuperación y purificación del cobre en la extracción/reextracción de las soluciones de lixiviación mayor al 90%. Para que en la Electroobtención (EW) se tenga un cobre de alta pureza a nivel laboratorio.

Incentivar a que en el país se de un mayor valor agregado a la industria extractiva del cobre.

Obtención de modelos matemáticos que permitan predecir el comportamiento de las variables significativas implicadas en los procesos de LIX/SX/EW.

Fomentar la cultura investigativa mediante la tesis de grado.

1.7. JUSTIFICACION

El proceso de LIX/SX/EW ha permitido explotar yacimientos que hace un tiempo atrás eran económicamente marginales.

Los mas grandes productores de cobre electro obtenido (EW) en el Perú son las compañías mineras Southern Peru Cooper y la Sociedad Minera Cerro Verde, a partir de sulfuros secundarios de cobre y minerales mixtos de cobre. Sin embargo aún hay pocas plantas de extracción por solventes (SX) y electro obtención (EW) en el Perú, considerando el gran potencial cuprífero y los altos precios de los metales.

Por tal motivo el presente trabajo pretende incentivar el empleo de estos procesos para recuperar cobre y dar mayor valor agregado a nuestros minerales y desarrollar nuestra industria minero-metalúrgica, asimismo motivar el cambio de las políticas encaminadas al desarrollo de la industria minera-metalúrgica para la producción de cátodos de cobre y dejar de ser solo comercializadores de concentrados de cobre como hasta ahora.

1.8. LIMITACIONES.

El presente trabajo de investigación es a nivel laboratorio por lo tanto los resultados obtenidos en las pruebas deben ser corroborados en siguientes etapas de escalamiento (batch, pilotaje). Cabe mencionar que las pruebas de electroobtención (EW) de cobre fueron realizados a nivel semibatch, debido básicamente al limitado volumen de electrolito producido en la extracción por solventes. La densidad de corriente y el voltaje de celda fueron controlados mediante un multímetro digital. El contenido de cobre en el orgánico se realizo por balance.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1. COBRE

La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita. El cobre nativo, antes abundante en Estados Unidos, se extrae ahora sólo en Michigan. El grado del mineral empleado en la producción de cobre ha ido disminuyendo regularmente, conforme se han agotado los minerales más ricos y ha crecido la demanda de cobre. Hay grandes cantidades de cobre en la Tierra para uso futuro si se utilizan los minerales de los grados más bajos, y no hay probabilidad de que se agoten durante un largo periodo.

El cobre es el primer elemento del subgrupo Ib de la tabla periódica y también incluye los otros metales de acuñación, plata y oro. Su átomo tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre(II), o ion cúprico, Cu^{2+} , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$. El peso atómico del cobre es 63.546. Tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu . También se conocen nueve isótopos inestables (radiactivos). El cobre se caracteriza por su baja actividad química. Se combina químicamente en alguno de sus posibles estados de valencia. La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables.

Un metal comparativamente pesado, el cobre sólido puro, tiene una densidad de 8.96 g/cm^3 a 20°C , mientras que el del tipo comercial varía con el método de manufactura, oscilando entre 8.90 y 8.94. El punto de fusión del cobre es de 1083.0°C . Su punto de ebullición normal es de 2595°C . El cobre no es magnético; ó más exactamente, es un poco paramagnético. Su conductividad térmica y eléctrica son muy altas. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste. La fuerza del cobre está acompañada de una alta

ductibilidad. Las propiedades mecánicas y eléctricas de un metal dependen en gran medida de las condiciones físicas, temperatura y tamaño de grano del metal.

Tabla 2: Propiedades químicas del Cobre

Numero Atómico	29
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Radio covalente (A)	1,38
Radio iónico (A)	0,69
Radio atómico (A)	1,28
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4S ¹
Peso atómico (g/mol)	63,54
Densidad (g/ml)	8,96
Punto de fusión (°C)	1083
Punto de ebullición (°C)	2595

Fuente: Tantalean, Guillermo "Introducción a la Metalurgia", 1990.

2.2. ESPECIES MINERALES COMERCIALES DE COBRE

Las especies minerales de cobre en la mayoría de los casos determinan el procedimiento y el proceso en la planta. Las especies comerciales tienen características físicas que las hacen fácilmente identificables.

Tabla 3: Especies minerales comerciales de cobre.

SULFURADOS		OXIDADOS		NATIVO
Chalcosita	Cu_2S	Malaquita	$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$	Cu
Covelita	CuS	Azurita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
Calcopirita	CuFeS_2	Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Bornita	Cu_3FeS_3	Cuprita	Cu_2O	
Enargita	Cu_3FeS_4	Tenorita	CuO	
Tenantita	Cu_3FeS_3	Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Fematinita	Cu_3FeS_4	Brochantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	
Tetraedrita	Cu_2FeS_3	Acatamita	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})$	

Fuente: Tantalean, Guillermo "Introducción a la Metalurgia", 1990.

En las plantas metalúrgicas llegan los tipos de minerales que a continuación se mencionan:

1. Sulfuros
2. Sulfuros parcialmente oxidados
3. Mixtos de sulfuros de óxidos (sulfoxidados)

4. Óxidos con traza de sulfuros
5. Óxidos puros

Cada yacimiento y con mayor razón las plantas tienen a su vez subclasificaciones y denominaciones para esos tipos en función de las impurezas, etc. Lógicamente las gangas determinan el procedimiento y el proceso conjuntamente con las especies de cobre. El mayor porcentaje de la producción mundial proviene de las especies minerales sulfuradas.

2.3. METALURGIA DEL COBRE

A pesar de las intensas investigaciones que se hacen a nivel mundial para aplicar la hidrometalurgia en la extracción del cobre, todavía sigue obteniéndose cerca el 90% por procesos pirómetalúrgicos. La mayoría de los intentos que se han hecho en este sentido no ha obtenido éxito significativo con la finalidad de disolverlo a la temperatura y presión ambiental; igualmente se han aplicado las variables de presión y temperatura últimamente sin llegar a conclusiones industriales masivas. Mientras que los procesos Hidrometalúrgicos en los últimos 30 años han tenido impresionantes avances, tanto con fines de minimizar costos y la polución ambiental.

2.3.1. PIRÓMETALURGIA

1. El convencional o general (Tostación-fundición-conversión-electrorefinación)
2. Fundición instantánea (flash smelting).
3. Segregación
4. Obtención de mata de Horno de Cuba.
5. Obtención de mata en Horno Eléctrico.
6. Por reacción ciclónica (fase experimental)

Existen variantes a los procedimientos indicados, como es la utilización de “concentradores verdes” en el horno de Reverbero, esto es sin previa tostación, etc.

2.3.2. HIDROMETALURGIA

1. Lixiviación con soluciones de ácido sulfúrico con variantes:
 - a. Natural
 - b. In situ
 - c. En montones y pilas (Heap Leaching)
 - d. En percoladores
 - e. En agitadores mecánicos y neumáticos.
2. Lixiviación con soluciones de ácido sulfúrico más sulfato férrico.
3. Lixiviación – precipitación – flotación (LPF).
4. Extracción por solventes
5. Bio-lixiviación
6. Con soluciones amoniacales
7. A temperaturas moderadas y a presión (en investigación para minerales específicos)
8. Con ácido clorhídrico (en investigación)
9. Con cianuro (en investigación)

2.4. USOS DEL COBRE

2.4.1. EN LA INDUSTRIA DE LAS COMUNICACIONES Y MANUFACTURERA:

Es empleado en la fabricación de tubos, por su gran ductibilidad, su gran Conductividad térmica y relativa resistencia a la corrosión.

Tiene gran demanda en la fabricación de cables y alambres eléctricos, por su alta conductividad eléctrica. En forma de óxido de cobre se emplea como pigmento en la fabricación de pinturas. En artesanía, se tiene una antigua tradición.

2.4.2. EN LA AGRICULTURA E INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN:

El sulfato de cobre se produce a partir de chatarra o mineral oxidado de cobre. Con la adición de ácido sulfúrico para la formación de sulfato de cobre en solución, el cual es purificado, saturado y luego precipitado para formar cristales, usado en agricultura, minería y medicina.

El oxiclорuro, es empleado como desinfectante, y el óxido cuproso es base de pinturas.

2.4.3. ALEACIONES

Los Latones. Son aleaciones de cobre con zinc. Se utilizan para cartuchos de municiones, en los radiadores, accesorios para plomería, joyería de fantasía, intercambiadores de calor, estuches para lápiz labial, polveras, etc.

Los bronces son aleaciones de cobre con otros metales (Sn, Al, etc.) excepto el zinc. Se usa en la fabricación de discos de embrague, resortes, fuelles, recipientes y conductos hidráulicos a presión, engranajes, ejes motrices, piezas de bombas, resortes y contactos en equipos para teléfonos, equipo quirúrgico y dental, etc.

2.5. PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN LIXIVIADA

En el proceso de purificación o de concentración, existen dos fases en Contacto (líquido - sólido ó líquido - líquido). Se trata de un proceso de:

Purificación si la impureza va a la otra fase

Concentración si el elemento deseado va a la otra fase

Los procesos de purificación y/o concentración son muy variados y dependen de :

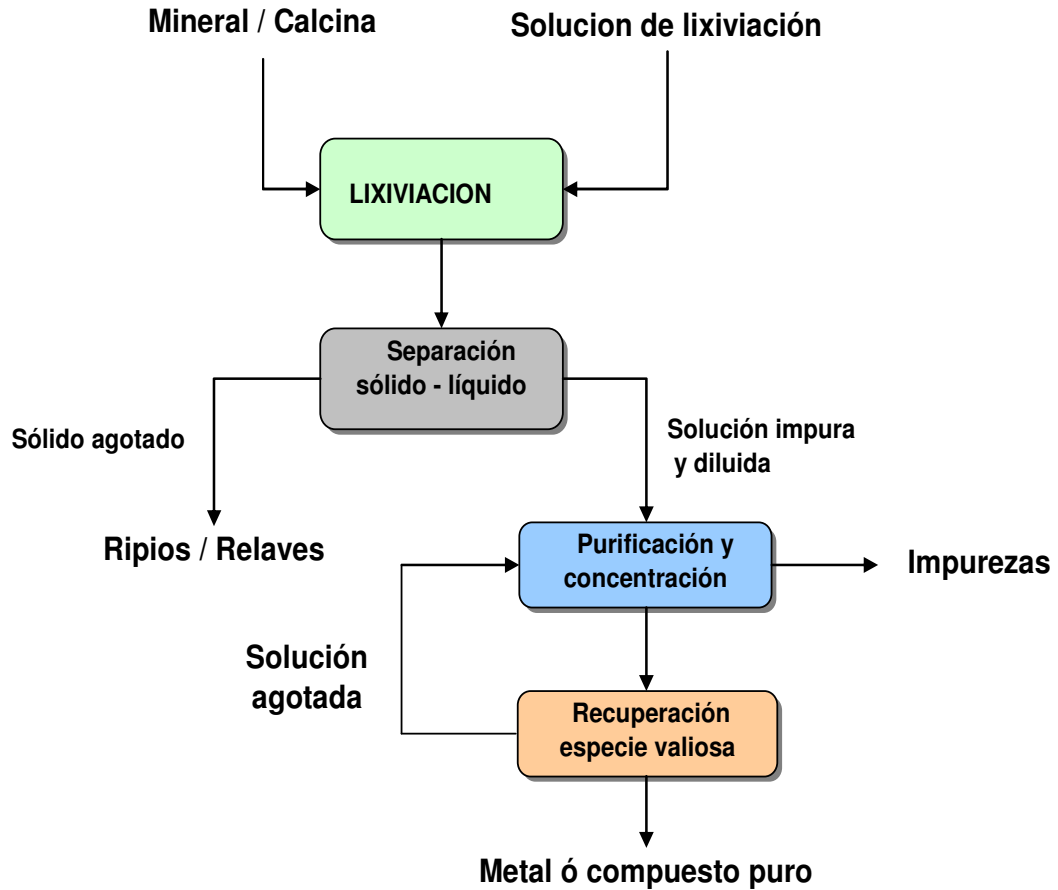
- la naturaleza del elemento deseado
- las impurezas presentes en la solución
- el tipo de proceso de recuperación
- el grado de pureza deseado para el producto final.

Los procesos de purificación y/o concentración se pueden dividir en varias Categorías:

- Hidrólisis
- Cementación
- Precipitación de un compuesto específico
- Extracción por solventes
- Resinas de intercambio iónico

Al evaluar un proceso de separación, los criterios son la selectividad de la Separación, la recuperación (o grado de remoción) y el consumo de reactivos (o de Energía), estos tres parámetros están intercorrelacionados y se necesita hacer la evaluación económica del proceso que se desea utilizar.

Figura 4: Esquema general del tratamiento hidrometalúrgico de un mineral.



Fuente: Presente trabajo

2.6. EXTRACCION POR SOLVENTES (SX)

El método de purificación que ha tenido un espectacular desarrollo en estos últimos 30 años, ha sido el proceso de extracción por solventes o proceso SX. Debido a esto alrededor del mundo existen numerosas plantas que operan actualmente en la separación, purificación y concentración de más de una treintena de elementos químicos, como cobre, níquel, cobalto, zinc, uranio, molibdeno, tungsteno, vanadio, tierras raras, zirconio, hafnio, niobio, tantalio, boro, germanio, arsénico, renio, torio, el grupo de los metales del platino, berilio y otros.

2.6.1. PROCESO SX - EW DE COBRE

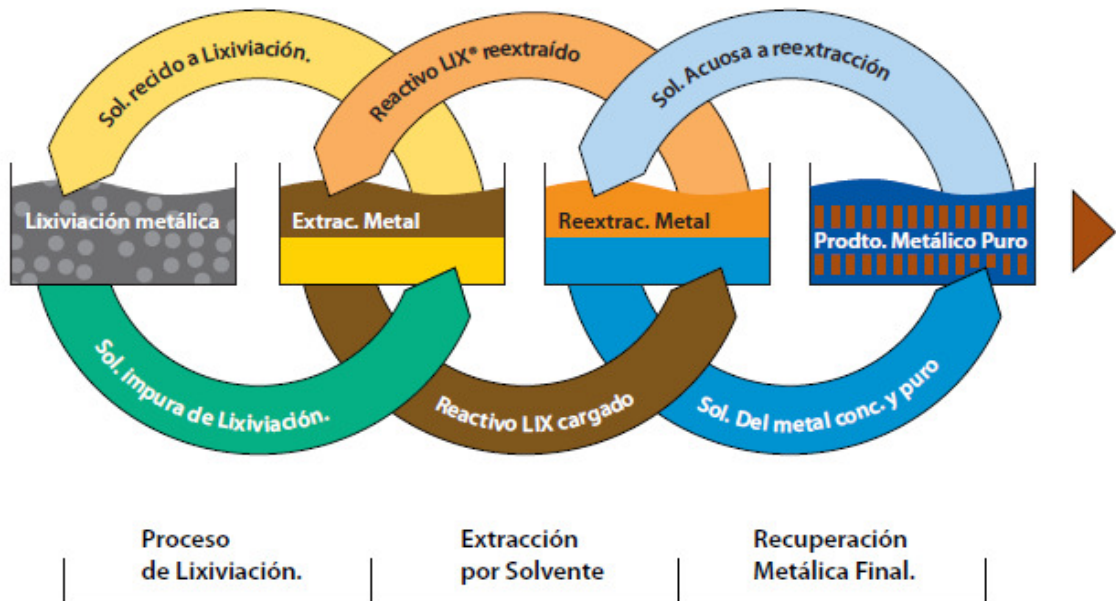
SX es un proceso por el cual una solución acuosa (PLS), que contiene el ión metálico a extraer, entra en contacto con una solución orgánica inmiscible, produciéndose la extracción del ión metálico desde la solución acuosa por parte de la solución orgánica a través de un intercambio iónico. Este proceso se lleva a cabo para separar una especie de interés (en nuestro caso, el ión metálico Cu^{+2}) del resto de especies presentes en la fase acuosa.

2.6.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Primero la planta de extracción por solventes recibe la solución rica (PLS) obtenida de la etapa de lixiviación en pilas de minerales de cobre. Esta solución se caracteriza por tener una baja concentración de cobre disuelto, junto con impurezas como el Fe, Cl, Al, Mn, Mg, Na y otros disueltos durante la lixiviación (Figura 5).

El objetivo del proceso SX es extraer selectivamente el cobre contenido en esta solución rica impura, mediante intercambio iónico entre la fase acuosa (solución rica ó PLS) y el reactivo orgánico. Este reactivo es capaz de descargar el cobre en una etapa posterior del proceso (reextracción) a una solución de alta pureza y concentración de cobre y ácido, formando un electrolito apto para ser electro obtenido en el sector EW.

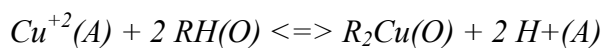
Figura 6: Esquema cíclico del proceso Lixiviación – Extracción por Solventes – Electro obtención de Cu.



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

2.6.4. BASE DE LA TRANSFERENCIA DE COBRE

El proceso SX tiene por mecanismo la siguiente reacción reversible de intercambio iónico:



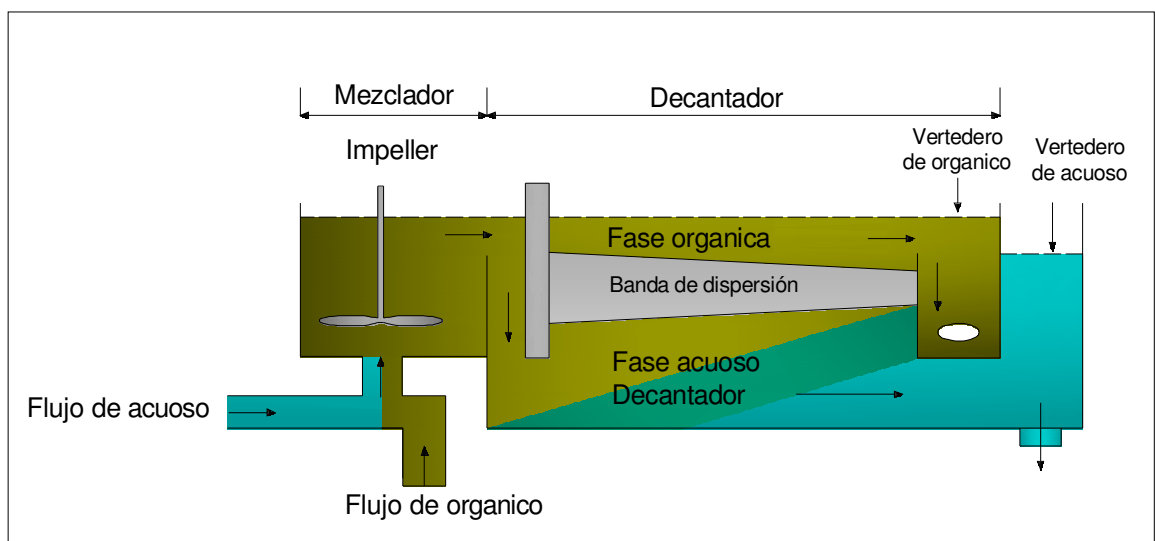
En la cual el sentido de reacción está controlado por la acidez ó pH de la solución acuosa.

2.6.5. ETAPA DE EXTRACCIÓN

El reactivo orgánico se contacta con la solución acuosa impura de lixiviación y extrae selectivamente desde la fase acuosa los iones de cobre, incorporándolos en la fase orgánica. El ion cúprico reacciona con el extractante formando un compuesto organometálico insoluble en agua, Totalmente soluble en el solvente orgánico (Kerosene), con la cual se produce la extracción del cobre desde la fase acuosa a la orgánica. Mediante este mecanismo, cada ion de cobre se intercambio con dos iones de hidrogeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción de 1.54 (kg de ácido / kg de cobre).

Al contactar las soluciones orgánica y acuosa se obtienen como resultado una emulsión, que corresponde a un sistema disperso e inestable. La transformación de una emulsión a un sistema de dos fases es espontánea, y se logra una separación total si transcurre un tiempo adecuado. A este fenómeno se le denomina coalescencia.

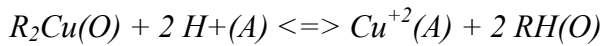
Figura 7: Esquema mezclador – sedimentador para operaciones de Extracción y Reextracción



Fuente: Presente trabajo

2.6.6. ETAPA DE REEXTRACCIÓN

Es llevado a cabo por efecto del cambio de acidez en la fase acuosa, revertiendo la reacción y generando un electrolito de alta pureza y alta concentración en cobre. De acuerdo a la reacción:



2.6.7. CONFIGURACIÓN DE UNA PLANTA DE EXTRACCION POR SOLVENTE (SX)

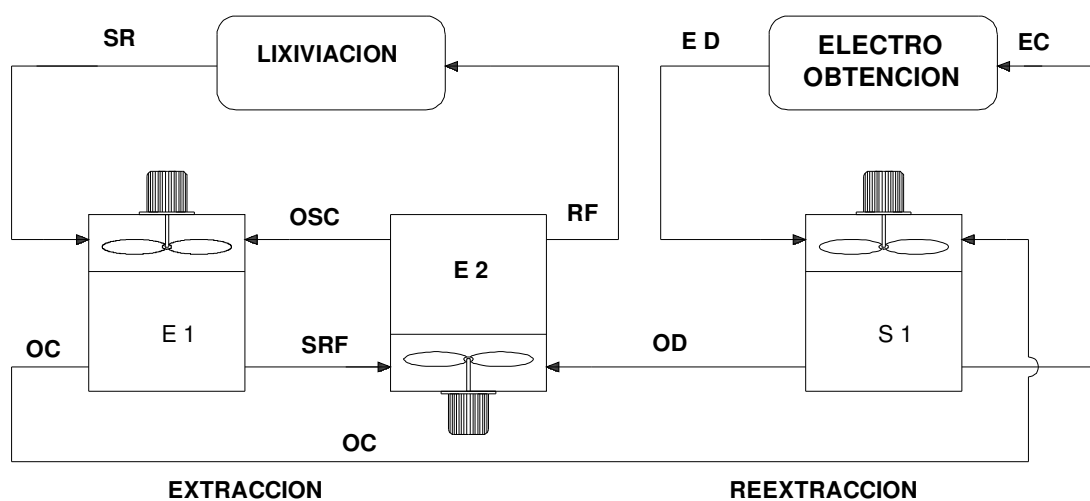
Tanto en la extracción como en la reextracción, las plantas de SX/EW, Están configuradas en una, dos o tres etapas de contacto de las fases acuosa y orgánica, con el objeto de aumentar el tiempo de contacto entre ambas fases y mejorar la transferencia de cobre.

El contacto de las fases orgánica y acuosa se realiza en contracorriente.

En algunos casos, se debe incorporar una etapa de lavado del orgánico cargado, con el objeto de eliminar impurezas dañinas en la electro obtención, por Ejemplo el cloro, el hierro.

La figura siguiente es de una planta de SX, compuesta por (2E-1S).

Figura 8: Configuración de un circuito típico 2E – 1S



Fuente: Presente trabajo.

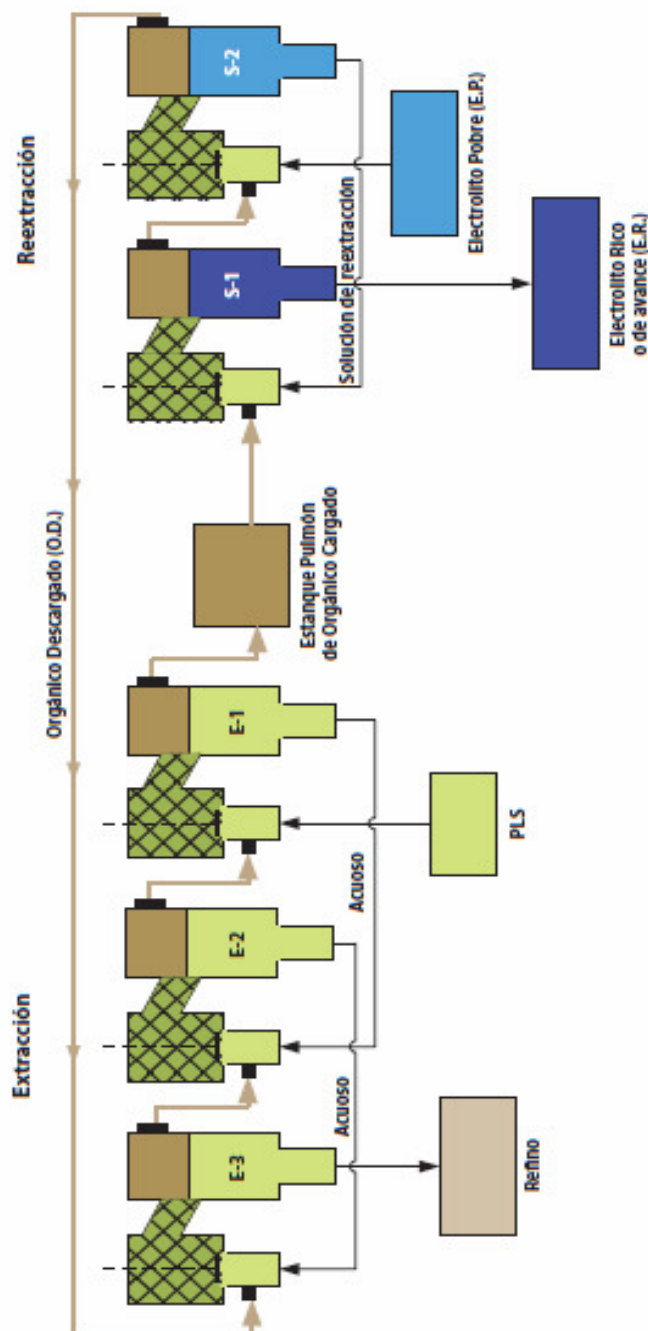
Tabla 4: Soluciones, concentraciones y acidez típicas.

Nombre	Definición	[Cu] típica g/l	[acido] g/l
Solución Rica (SR)	Solución proveniente de la etapa de lixiviación, que alimenta a la planta SX	6	5 pH (1.8)
Refino (RF)	Solución diluida en cobre que sale de la planta SX	0.5	12
Orgánico	Mezcla en volumen de un extractante Orgánico y un diluyente (8 a 25% v/v)		
Extractante	Es un reactivo orgánico especial que forma un complejo con el cobre en la fase orgánica. Es bastante viscoso.		
Diluyente	Es un solvente orgánico, de tipo parafina, que sirve para diluir el extractante orgánico y reducir su viscosidad.		
Orgánico Descargado(OD)	Es el orgánico con una menor concentración de cobre, que sale de la etapa de reextracción.	4	
Orgánico Cargado (OC)	Es el orgánico cargado con cobre. Transfiere el cobre de la etapa de extracción a la etapa de reextracción.	10	
Electrolito	Es la solución de sulfato de cobre de la planta de electroobtención		
Electrolito Descargado (ED)	Es el electrolito que viene de la etapa de electro obtención	35	180
Electrolito Cargado (EC)	Es el electrolito que se cargo de cobre en la etapa de reextracción	50	160
OSC	Orgánico semi-cargado	6	
SRF	Semi-refino	2	

Fuente: Presente trabajo.

En la figura 9 se representa circuito típico de Extracción y Reextracción a nivel Industrial, con 3 etapas de extracción y 2 etapas de reextracción.

Figura 9: Unidad de intercambio Iónico líquido para Cobre, representación de una planta 3 E-2 S.



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

2.6.8. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.6.8.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN

La extracción o la reextracción se llevan a cabo en mezcladores-decantadores y produce la dispersión de una fase en la otra en forma de pequeñas gotitas. Un sistema de extracción por solventes implica una transferencia de masa del elemento a purificar del acuoso a una fase orgánica o viceversa. Se produce al contactar una solución acuosa que contiene al elemento M que interesa extraer con una fase orgánica inmiscible, el elemento se distribuirá entre las dos fases hasta alcanzar el equilibrio. La concentración del elemento en el equilibrio dependerá de su afinidad relativa (o solubilidad) por ambas fases. La razón entre la concentración del metal en la fase orgánica y acuosa, en el equilibrio, define al coeficiente de distribución D (o coeficiente de extracción E_{AO}) :

$$D = \frac{\text{Concentración de M en la fase orgánica}}{\text{Concentración de M en la fase acuosa}} = \frac{M_O}{M_A} = E_{AO} \quad (I)$$

El coeficiente de re-extracción (stripping) se define del mismo modo:

$$S_{AO} = \frac{M_A}{M_O} \quad (II)$$

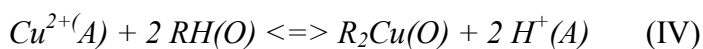
2.6.8.2. SELECTIVIDAD

Al existir más de una especie química en la solución lixiviada (PLS) dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre las fases acuosa y orgánica de acuerdo a sus respectivas solubilidades. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De esta forma, es posible establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas (D_M y D_N), que realmente mide la posibilidad de separación de las especies M y N y que se conoce con el nombre de selectividad.

$$S = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{III})$$

2.6.8.3. INFLUENCIA DEL pH

Cuando existen agentes de extracción que formen especies químicas con iones de cobre en solución, la reacción de extracción por solventes se puede escribir como:



Con una constante de reacción definida por:

$$K = \frac{[R_2Cu]_O [H^+]_A^2}{[RH]_O^2 [Cu^{2+}]_A} \quad (\text{V})$$

Reemplazando (I) en (V) se tiene la siguiente expresión para la constante K;

$$K = D \frac{(H^+)^2_A}{(HR)^2_O} \times F \quad (VI)$$

D: Coeficiente de distribución

F: Producto de los coeficientes de actividad.

$$F = \frac{\gamma_{R2Cu} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{RH}^2 \gamma_{Cu^{2+}}} \quad (VII)$$

K es una característica del sistema y sólo depende de la temperatura. Aplicando Logaritmos a esta última expresión, resulta:

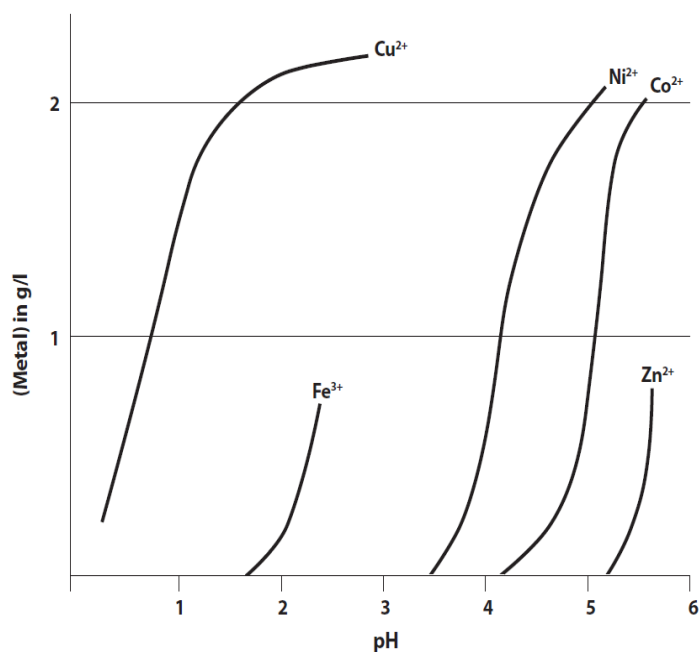
$$D = \log \frac{K}{F} + 2 pH + 2 \log (HR)_O \quad (VIII)$$

Que relaciona el coeficiente de distribución con el pH e indica que la extracción esta afectada por el pH de la solución. En la figura 10 se puede observar este efecto y su importancia para la extracción individual de los elementos como para la separación de varios metales acuosos. Por ejemplo, se aprecia que en la extracción de cobre con una oxima comercial, a pH =2, ni el Co^{2+} ni el Ni^{2+} podrían ocasionar problemas de pureza en la solución a obtener. La ecuación (IV) es una reacción reversible, dependiente de la acidez de las soluciones contactadas. En la extracción del metal acuoso, y para obtener una alta transferencia de masa de M a la fase orgánica, el pH de la solución debe ser moderadamente alto para que D aumente. Por el contrario, en la recuperación del metal desde la fase orgánica, el coeficiente de distribución debe ser bajo, lo cual se consigue contactando la fase

orgánica cargada con una solución acuosa de alta acidez (150-200 gpl H_2SO_4), es decir, disminuyendo drásticamente el pH de la solución.

En este caso, de la reacción (IV.) se observa que no solo el metal es devuelto a otra fase acuosa, sino también se regenera el reactivo orgánico, el que se recicla a la sección de extracción.

Figura 10: Extractibilidad de elementos metálicos disueltos, en Función del pH, con una oxima comercial (LIX 84).



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

2.6.8.4. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ETAPAS DE EXTRACCIÓN Y RE-EXTRACCIÓN. ISOTERMA DE DISTRIBUCIÓN.

Las curvas de equilibrio ó isothermas de distribución grafican la concentración de la especie extraída en la fase orgánica versus la concentración de la misma en fase acuosa, en el equilibrio y a una temperatura dada, y puede ser realizada tanto para la Extracción como para reextracción.

La forma más utilizada para construir la isoterma de extracción es contactar en diferentes proporciones el acuoso y el orgánico, y analizar por el elemento metálico una vez logrado el equilibrio. Las fases orgánicas y acuosas se ponen en contacto en un embudo ó pera decantador (250 cc) y se agita durante 3 minutos. Luego se deja decantar las fases. Generalmente se emplean razones O/A de 10/1, 5/1, 2/1, 3/2, 1/1, 1/2 y 1/5.

La figura 11 muestra la construcción de una isoterma de distribución cuando se ponen en contacto A ml de solución rica conteniendo X_0 g/l de metal disuelto con O ml de orgánico fresco. Después de la puesta en equilibrio, el refino contiene X_1 g/l y el orgánico Y_1 g/l de metal. El balance de masa se puede expresar como:

$$Y_n = - \frac{A}{O} (X_n - X_0) \quad (IX)$$

y para cada razón existe un coeficiente de distribución diferente :

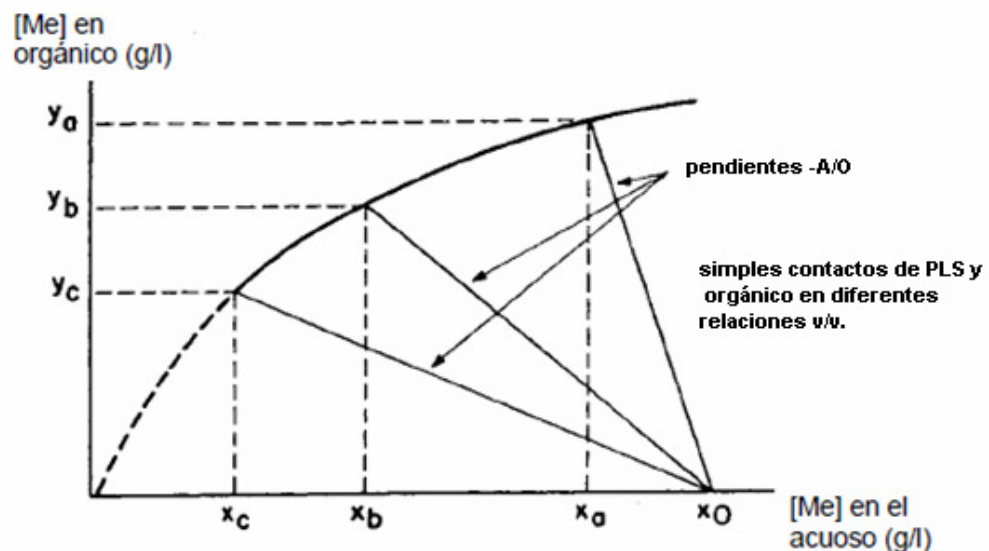
$$D = \frac{Y_n}{X_n} \quad (X)$$

2.6.8.5. PUNTO DE SATURACIÓN: Composición del extractante dónde se alcanza su capacidad máxima de carga (a la derecha del gráfico). Un modo teórico aproximado de calcular la máxima carga es sabiendo la capacidad máxima del extractante. Para el LIX 612 es 5.5 /g/l Cu al 10%.Entonces para un 20% será de 11 g/l Cu aproximadamente.

Isotermas de extracción y de re-extracción pueden ser generados de manera Similar. Las isotermas son válidas solamente para condiciones similares a las condiciones que se emplearon para su determinación.

Por ejemplo, si cambia la concentración de reactivo en el orgánico, la concentración de metal en solución en la fase acuosa u orgánica, el pH de la solución rica, la concentración de ácido del electrolito descargado, etc..., entonces habrá que generar otra isoterma de distribución.

Figura 11: Construcción de una isoterma de extracción.

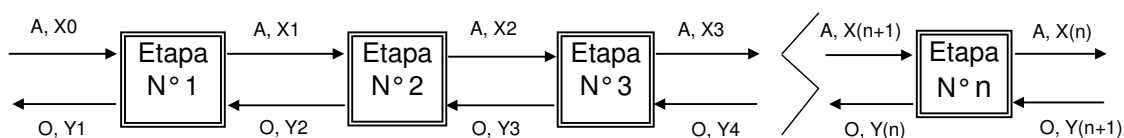


Fuente: Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

2.6.8.6. RECTA DE OPERACIÓN

La mayoría de los procesos industriales de SX operan con un sistema de contacto múltiple en contra corriente. La figura 12 representa esquemáticamente la operación de la parte extracción de una planta de SX para lo cual se han supuesto n etapas de extracción. En un proceso de extracción en contra corriente, la solución acuosa y la solución orgánica fluyen en direcciones opuestas. Entonces, el orgánico descargado se contacta con el refino, pobre en Cu, mientras que el orgánico cargado está en contacto con la solución rica en Cu. El proceso de extracción en contra corriente permite tener una buena extracción del metal contenido en la solución acuosa, y a la vez usar eficientemente el Reactivo orgánico.

Figura 12: Esquema de una extracción en contra corriente



Fuente: presente trabajo.

A: Flujo de acuoso (m³/h)

O: Flujo de orgánico (m³/h)

X(n): Concentración de metal en el acuoso que sale de la etapa n (g/l)

Y(n): Concentración de metal en el orgánico que sale de la etapa n (g/l)

El balance de masa para la primera etapa es:

$$OY_{n+1} + AX_{n-1} = OY_n + AX_n \quad (XI)$$

y para la etapa N° n :

$$OY_{n+1} + AX_0 = OY_1 + AX_n \quad (\text{XII})$$

El balance de masa global para n etapa es:

$$Y_{n+1} = A/O (X_n - X_0) + Y_1 \quad (\text{XIII})$$

La composición de la fase orgánica que entra en la etapa n es una función lineal de la composición de la fase acuosa que abandona la enésima etapa, y vice versa. La ecuación (XIII) es la ecuación de una línea recta llamada “recta de operación” en el diagrama de Mc Cabe-Thiele, el cual se describe en el párrafo posterior.

2.6.9. DIAGRAMA DE MC CABE - THIELE

-El conjunto de la isoterma de distribución ó equilibrio y la línea de operación constituyen el DIAGRAMA DE OPERACIÓN ó DIAGRAMA DE MC CABE-THIELE, el cual es utilizado para calcular EL NÚMERO TEÓRICO DE ETAPAS o pisos en un sistema SX. La isoterma de distribución es fija, y depende sólo de la química de sistema (concentración de reactivos, pH, etc). -

-La línea de operación se basa en el balance de masa, varia con la razón A/O y las concentraciones de metal en la entrada y salida del sistema.

-Un diagrama típico de operación se presenta en la figura 13. Se supone que el Orgánico descargado que entra en la última etapa de extracción contiene 1.80 g/l Cu y que los flujos del orgánico y del acuoso son iguales (razón A/O =1). Conociendo eso, una recta de operación puede ser determinada, partiendo del punto dónde el orgánico descargado intercepta a la isoterma de extracción y dibujando la recta hacia arriba y la derecha con una pendiente igual a la razón A/O (=1 en este caso).

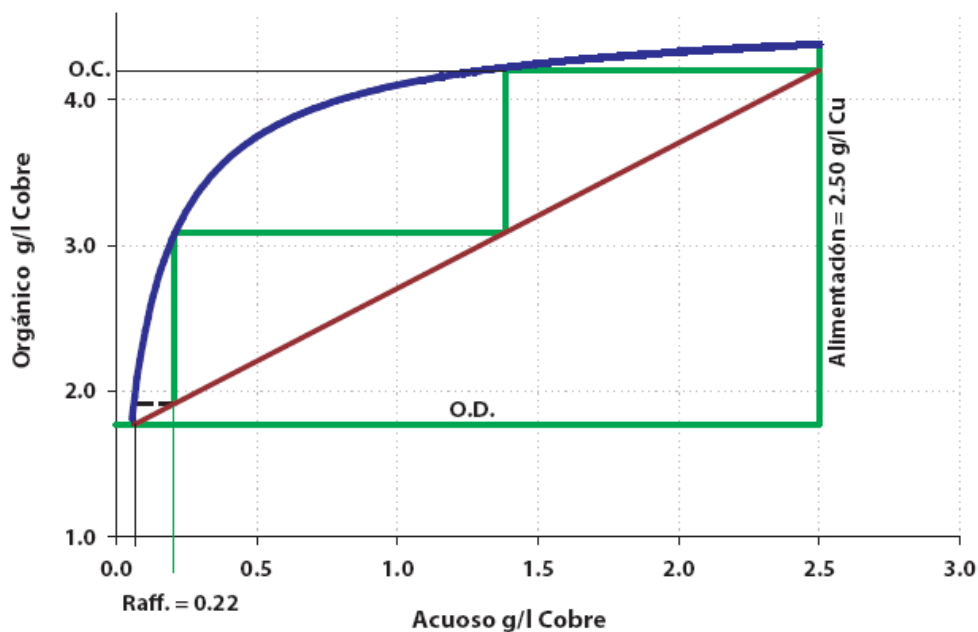
-Para determinar el número de etapas de extracción, se dibuja una línea vertical representando la concentración de la solución rica (alimento= 2.50 g/l Cu) hasta que intercepte la recta de operación. Después, se traza una recta horizontal hasta la isoterma de extracción y de ahí una recta vertical hasta la recta de operación, creando de esa forma un escalón correspondiente a la

primera etapa de extracción. Se repite este procedimiento para crear un segundo escalón correspondiente a la segunda etapa de extracción. Se determinan en el diagrama, un refino de 0.22 g/l Cu y un orgánico cargado de 4.24 g/l Cu se predicen para una extracción en dos etapas.

-Debido a que el diagrama de McCabe-Thiele que se muestra en la figura 13 representa solamente una aproximación del sistema, resulta muy útil para determinar el número de etapas necesarias para alcanzar una determinada extracción.

-Un diagrama de McCabe-Thiele más preciso se puede dibujar a partir de la figura 13; dibujando la recta de operación a partir de un punto situado a igual distancia de la isoterma de extracción y de la recta vertical representando la composición del refino. Entonces, se hace de nuevo el diagrama de McCabe-Thiele, y se obtienen valores de 0.15 g/l Cu en el refino y 4.17 g/l Cu en el electrolito cargado. La construcción de un verdadero diagrama de McCabe-Thiele es un proceso iterativo.

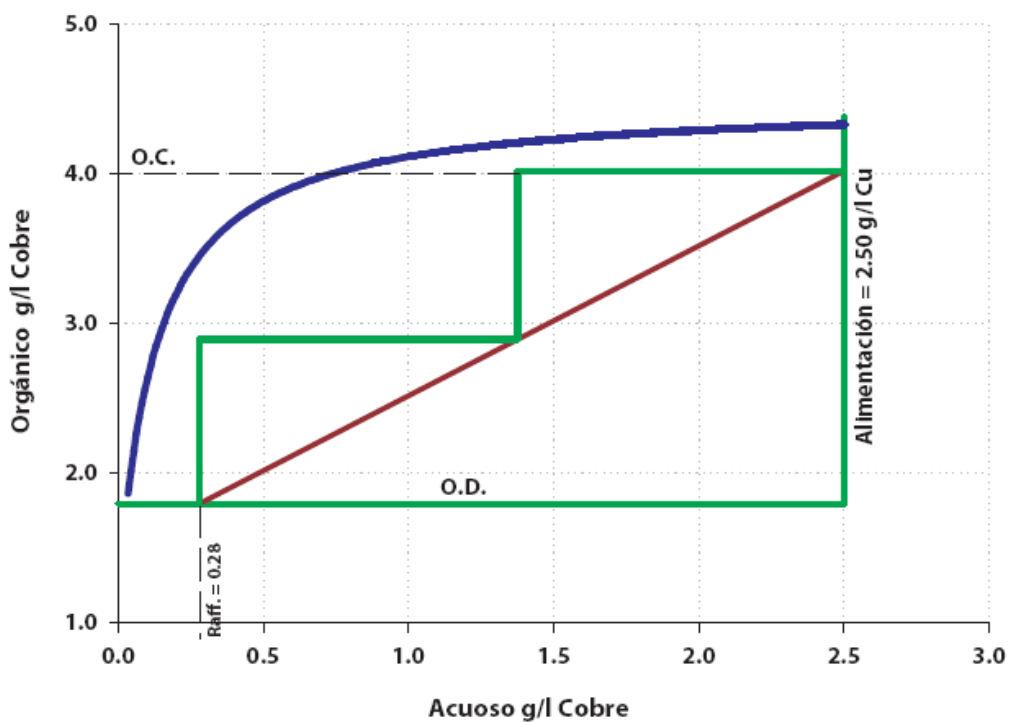
Figura 13: Diagrama MC Cabe-Thiele para una extracción en 2 etapas de cobre contenido en una solución rica de 2.5 g/l Cu.



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

En los mezcladores industriales, no se alcanza las concentraciones de cobre en el orgánico y el acuoso al equilibrio, pero solamente un 90% de extracción respecto del equilibrio, como lo muestra la figura 14, que representa las etapas de una operación industrial.

Figura 14: Extracción de cobre en una planta industrial, donde No se alcanza el equilibrio (isoterma de distribución).

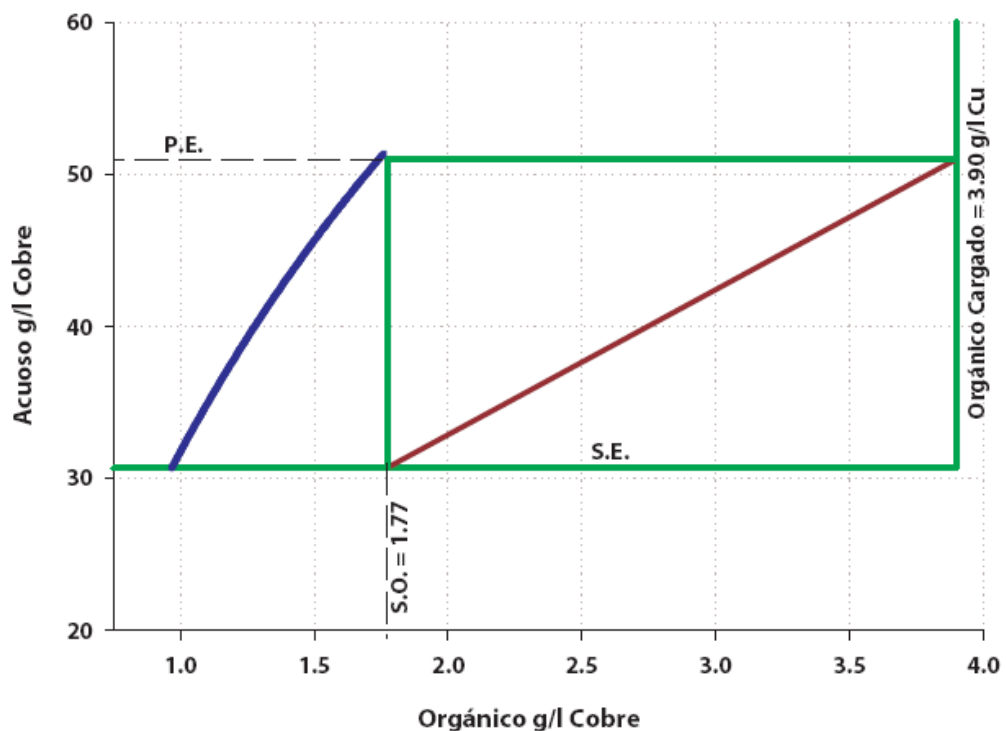


Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

-En la figura 15 se observa la construcción de un diagrama de equilibrio de McCabe-Thiele, con una etapa de reextracción. Se traza una línea horizontal desde la línea del orgánico cargado (3.90 g/l Cu) a la línea isoterma en el valor del electrolito rico (E.R.) deseado, 51 g/l Cu en este caso. Luego se baja una línea vertical desde el punto donde el electrolito rico intercepta la línea isoterma hacia el eje horizontal. Esto da el orgánico descargado (O.D.) esperado (1.77 g/l Cu). Luego se traza horizontalmente la línea del electrolito pobre (E.P.), 30.7 g/l Cu, desde el eje vertical hacia la línea del O.C. A

continuación se dibuja una línea desde el punto de intercepción de las líneas del O.D. y electrolito pobre hacia la intercepción de O.C. con electrolito rico. Esta es la línea de operación. La pendiente de la línea de operación ($20.3 / 2.13 = 9.50$) es igual a la razón de los flujos de orgánico y acuoso de reextracción que se necesitan para obtener la solución de electrolito rico de reextracción.

Figura 15: Diagrama de McCabe-Thiele para una reextracción
En 1 etapa de cobre contenido en un orgánico cargado de 3,9 g/l Cu.



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

2.6.10. REACTIVOS UTILIZADOS EN SX DE COBRE

Química de los extractantes

Los extractantes se disuelven en un solvente orgánico tipo parafina, generalmente en una proporción de 8 a 25 % v/v (% en volumen). Depende del contenido de cobre en el PLS.

Los extractantes industriales forman complejos de Cu solubles en la fase orgánica. Actúan según un mecanismo de quelación: toman el ión de cobre entre sus "pinzas" .

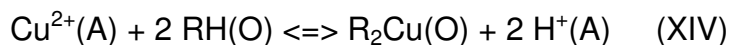
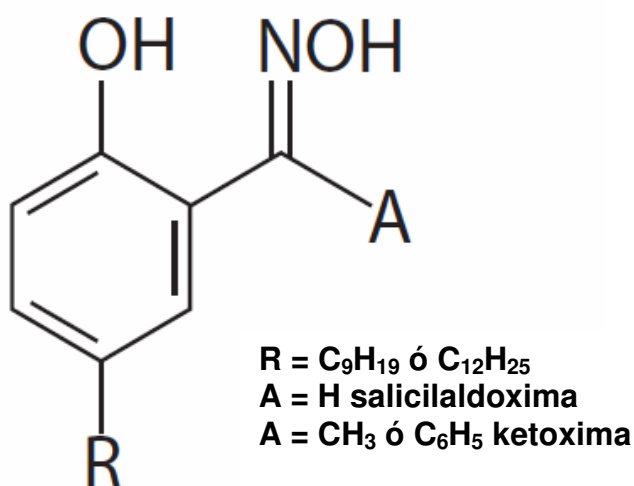


Figura 16: Estructura química general de las Oximas utilizadas comercialmente para la recuperación de cobre.



Fuente: MCT Redbook by Cognis Group, 2008.

2.6.11. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE REACTIVOS

Reactivos extractantes

Los tipos más usados son: LIX 984N (Cognis), PT 5050 (Acorga) .El LIX 612N-LV es un extractante de selectividad mejorada de baja viscosidad.

Sus características principales son (en promedio):

Densidad: 0.91 g/cc

Color: ámbar

Punto de inflamación: 70 °C

Selectividad Cu/Fe: > 2000

Carga máxima (a 10% v/v) : 5.2 g/l de Cu a pH =2

Transferencia neta (10% v/v) : 3.0 g/l de Cu

Separación de fases: < 90 segundos

Cinética de extracción: > 95% en 60 segundos

Diluyentes

Los tipos de diluyentes más usados son: ESCAID 103 (Exxon) , OXIMIN (Oxiquim) y kerosene.

Sus características principales son:

Densidad: 0.81 g/cc

Punto de inflamación: 79 °C

Modificadores

Son compuestos que están en las salicialdoximas, aumentan la solubilidad del extractante orgánico y del metal en la fase orgánica. Mejoran la velocidad de separación de fases y extracción de cobre, favoreciendo la coalescencia.

Los modificadores más usados son el TRIDECANOL y el ESTER.

2.6.12. TIPOS DE EXTRACTANTES

A. KETOXIMAS

Las KETOXIMAS fueron los primeros reactivos usados comercialmente para la Extracción de cobre desde soluciones diluidas y fueron usados exclusivamente durante 12 años desde 1964. Sus principales propiedades eran: excelente separación de fases, bajas pérdidas de orgánico por arrastre y baja formación de crud. Su uso, sin embargo fue limitado, debido a dos desventajas principales:

Extractante moderados de cobre y cinética lenta a bajas temperaturas. El reactivo típico fue el LIX 64N.

B. SALICILALDOXIMAS

Estas desventajas fueron superadas cuando se desarrollaron las SALICILALDOXIMAS, lo que permitió reducir circuitos $4E+3S$ o $3E +2S$ a

2E+2S o 2E + 1S, aun para altas concentraciones de cobre y bajo pH (40 gpl Cu y pH 1.5). Sin embargo, estos reactivos son extractantes tan fuertes que requieren un modificador para realizar eficientemente la reextracción. El LIX 612N-LV puede usarse en concentraciones mayores a lo normal debido a su baja viscosidad.

El uso de modificadores (tridecanol o nonifenol) presentan las siguientes desventajas : hidrólisis y degradación del reactivo, mayor transferencia de Fe al electrolito, mayor pérdida de orgánico por arrastre físico y mayor formación de crud.

Reactivos típicos son el LIX 860 y el Acorga PT-5050.

Mezclas Salicilaldoximas - Ketoximas.

Estas mezclas no contienen modificadores. El LIX 984, por ejemplo, es una mezcla de LIX 860 (salicilaldoximas) y LIX 84 (Ketoxima). Combina la capacidad extractiva y cinética rápida de la salicilaldoxima con la estabilidad y propiedades físicas de las Ketoximas.

Una lista de los reactivos actualmente en uso se indica en la tabla N° 5.

Tabla 5: Reactivos de uso en la actualidad.

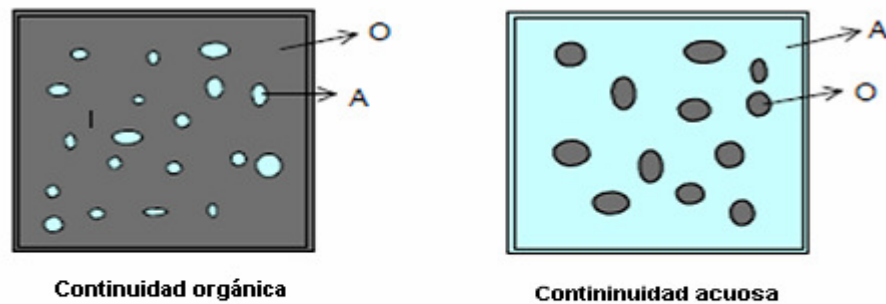
Reactivo		Extractante	Modificador
Acorga	PT5100 PT5050 M5640	Aldoxima Aldoxima Aldoxima	Nonil Fenol Tridecanol Ester
LIX	84 984 622 612 860	Ketoxima Mezcla Aldoxima Aldoxima Aldoxima	No No Tridecanol Adecuado Adecuado
MOC	45 55	Ketoxima Aldoxima	No No

2.6.13. ARRASTRES Y CONTINUIDAD

Al mezclarse en un mezclador (mixer) 2 fases inmiscibles, una de ellas debe encontrarse dispersa en la otra. Se presentan dos casos:

- (1) Cuando la fase acuosa está dispersa en la fase orgánica, se habla de continuidad orgánica, y
- (2) cuando la fase orgánica está dispersa en la fase acuosa, se habla de continuidad acuosa (Fig. 17)

Figura 17: Tipos de continuidad.



Fuente: Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

2.6.14. RECUPERACIÓN DEL ORGÁNICO

La reposición de extractante es el principal costo de operación en una planta de SX, el cual se pierde por arrastre físico en el refino y electrolito. Diferentes medidas han sido implementados para reducir estas pérdidas, las cuales se detallan a continuación.

2.6.15. EN ELECTROLITO

Debido a que el orgánico afecta la calidad de los cátodos. El mayor énfasis se ha puesto en el electrolito. La práctica normal es pasar el electrolito por filtros rellenos con sílice, granate y antracita, el cual ha demostrado ser insuficiente por sí solo. Por lo tanto, se han desarrollado e implementado diferentes combinaciones para reducir la transferencia del orgánico al electrolito, por ejemplo:

- Uso de post-decantadores o columnas de flotación convencionales o Jameson antes de los filtros.
- Uso de celdas de sacrificio en electroobtención.

2.6.16. EN REFINO

El método más usado es recuperar el orgánico arrastrado desde la piscina de refino.

2.6.17. REMOCIÓN DEL ACUOSO,

También existen los arrastres de acuoso en la fase orgánica, los que representan la principal fuente de contaminación del electrolito.

El método normal de remoción de acuoso es el diseño del estanque de orgánico con tiempo suficiente y facilidades para eliminar periódicamente el acuoso acumulado. Este método puede ser suficiente para el Fe, pero no así para el Cl y Mn, cuyas concentraciones permisibles en el electrolito son muy inferior a las de Fe (30 ppm Cl y 100 ppm Mn vs 1.5-2.0 gpl Fe). En este caso se pueden implementar los siguientes métodos:

- Uso de una o más etapas de LAVADO.
- Diseño del estanque de orgánico como post-decantador.

- Uso de coalescedor del tipo desarrollado por Chuquicamata.
- Combinación de cualquiera de las alternativas anteriores, dependiendo de la concentración de las impurezas presentes.

Diseño alternativo de Mezcladores -Decantadores

Además de los diseños de Krebs y CMS de Davy, recientemente Outokumpu ha propuesto el VSF (agitación muy suave). Las principales ventajas atribuidas a este diseño son:

- Menores arrastres de orgánico y acuoso.
- Menor formación de crud.

2.7. PROCESOS ELECTROMETALÚRGICOS

Según el tipo de depósito obtenido, se distinguen los siguientes procesos electrometalúrgicos:

- Electro obtención de metales (Electrowinning - EW) :

Consiste en la extracción de metales a partir de soluciones, en forma de depósitos metálicos puros, densos y compactos o depósitos metálicos en polvo (pulvi-electrometalurgia) o bien, depósitos de compuestos metálicos (óxidos, hidróxidos ó sales).

- Electrorefinación (Electrorefining) de metales :

Consiste en la obtención de depósitos metálicos de alta pureza a partir de un metal impuro.

- Galvanoplastia (Electroplating) :

Consiste en recubrimientos metálicos delgados con fines anticorrosivos o estéticos (cromados).

- Electroconformado (Electroforming) :

Consiste en la elaboración de piezas metálicas especiales por vía electrolítica.

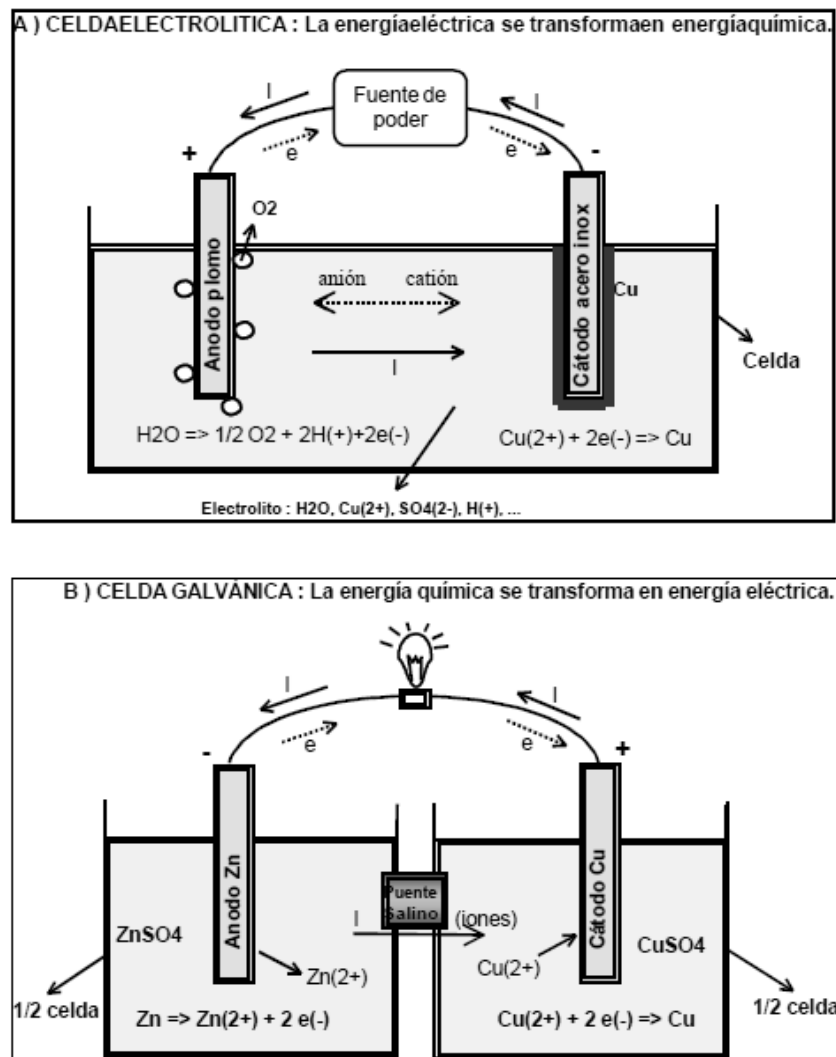
2.7.1. PROCESO ELECTROQUÍMICO

Un proceso de naturaleza electro-química se caracteriza por presentar la realización simultánea de dos reacciones denominadas anódicas y catódicas. En la primera sucede una transformación química de oxidación y se liberan Electrones. La reacción catódica involucra un proceso químico de reducción con participación de los electrones liberados en el ánodo y que viajan por conductores electrónicos (cables) que unen el cátodo con el ánodo.

En la solución, no hay desplazamiento de electrones, sino que los iones se desplazan en la solución. Los aniones (-) van hacia el electrodo de carga positiva y los cationes (+) hacia el electrodo de carga negativa. El electrolito es un conductor iónico.

Los procesos electroquímicos pueden ser clasificados en dos tipos según sean ó no espontáneos. Los primeros suceden en forma natural y la celda se denomina Galvánica ó Pila. Los no espontáneos se realizan por medio de la aplicación de corriente externa y se realizan en una celda llamada electrolítica. En la figura 18; se ilustran ejemplos de procesos electrolíticos y galvánicos. Los procesos de electro deposición de metales no son espontáneos y necesitan un aporte de energía eléctrica para ser forzados a ocurrir, por lo cual se estudian las celdas electrolíticas en estos apuntes. La fuente de energía eléctrica debe proporcionar corriente continua o directa (DC) a la celda, permitiendo el flujo forzado de electrones entre el ánodo y el cátodo dónde son consumidos. En forma simple, la fuente de energía actúa como bomba impulsora de electrones que fluyen por los conductores y los electrodos.

Figura 18: Celdas electrolítica y galvánica,
Ejm: electroobtención de cobre y pila de Daniel (1830).



Fuente: Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

2.7.2. LA MEDICIÓN DE POTENCIALES DE ELECTRODO

Reacciones electroquímicas que caracterizan la interfase metal-disolución que ocurre en la superficie del metal, cuando un metal está sumergido en una solución dada. Esto conduce a la corrosión del metal.

Las reacciones crean un potencial electroquímico o equilibrio llamado potencial de potencial de electrodo, ó potencial de circuito abierto, E_{oc} potencial(corrosión).

El potencial de un metal es el medio por el cual las reacciones anódica y catódica pueden mantenerse en equilibrio. Dado que el potencial del circuito abierto finaliza cuando el potencial de las corrientes catódica y anódica son iguales, sino que también se puede denominar como un potencial mixto.

La corriente de cada semi-reacción depende del potencial electroquímico del metal. Si la reacción anódica libera demasiados electrones en el metal, el potencial del metal se hace más negativo como resultado del exceso de electrones. Por consiguiente, disminuye la reacción anódica y acelera la reacción catódica de tal modo que contrarresta la perturbación inicial del sistema.

Esto sigue el principio de Le Chatelier, que establece que:

"Un sistema siempre va a reaccionar a se oponen a un cambio que le impone". Cualquier valor de corriente anódica ó catódica en E_{oc} se llama la corriente de corrosión, I_{corr} . El potencial que existe entre un metal y la solución en contacto, es inconmensurable en términos absolutos y sólo la diferencia de potencial entre el metal puede ser medida con otro electrodo. Además, los cambios en la diferencia de potencial pueden estar relacionados con el electrodo de metal bajo investigación, si el otro electrodo es un electrodo de referencia. Con el arreglo de un electrodo se permite medir directamente la diferencia de potencial utilizando un potenciostato ó un voltímetro digital de alta impedancia.

Los experimentos basados en la medición del potencial de circuito abierto tienen importantes aplicaciones en las medidas de corrosión. La corriente de corrosión no se puede medir directamente, pero se puede

estimar con técnicas electroquímicas. La corriente de corrosión es un parámetro importante en la determinación de la velocidad de corrosión de una muestra de metálica en la solución. En cualquier sistema real, la corriente de corrosión I_{corr} y velocidad de corrosión son funciones de muchas variables del sistema, como el tipo de metal, composición de la solución, la temperatura, el movimiento de la solución y la historia del metal.

2.7.3. TIPOS DE ELECTRODOS DE REFERENCIA

Hay varios tipos de electrodos de referencia que son de uso común en el ámbito de la electroquímica. El estándar es el electrodo de hidrógeno (ENH) es el principal electrodo de referencia, esta constituido por un electrodo de Pt sobre la cual se produce un desprendimiento de hidrógeno, en medio ácido. Por convención se establece que el ENH tiene un potencial $E=0$ y es la referencia (cero) en la escala electroquímica. La reacción de media celda del hidrógeno tiene un potencial de electrodo, $e_{H^+/H_2} = 0$ para todos los reactantes y productos en condiciones normales. Este electrodo de referencia está conectado a otro medio de células a través de un puente de solución salina que contiene un vaso poroso barrera para permitir la transferencia de carga y medición de potencial, pero no la transferencia de masa de la solución de ácido en el electrodo. Otros electrodos de referencia de referencia secundaria electrodos y potenciales de electrodo se pueden comunicar también con referencia a estos, como se muestra en la tabla N° 6.

Tabla 6: Valor de los Potenciales de electrodo de referencia secundarios, Incluido electrodo referencia estándar de Hidrogeno.

<i>Nombre</i>	<i>Reacción media celda</i>	<i>Potencial V vs. SHE</i>	<i>Área de aplicación</i>
<i>Mercurio - Sulfato de Mercurio</i>	$HgSO_4 + 2e^- = Hg + SO_4^{2-}$	+ 0.615	<i>Posible contaminación de la celda por cloruros es indeseable</i>
<i>Cobre – Sulfato de Cobre</i>	$CuSO_4 + 2e^- = Cu + SO_4^{2-}$	+ 0.318	<i>Estructuras metálicas enterradas</i>
<i>Calomel saturado</i>	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0.241	<i>Uso en laboratorio</i>
<i>Plata – Cloruro de Plata</i>	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0.222	<i>Temperaturas elevadas.</i>
<i>Hidrogeno estándar</i>	$2H^+ + 2e^- = H_2$		

Fuente: Mantell, C. L. "Electrochemical Engineering". McGraw-Hill, 1980.

2.7.4. ESCALA NORMAL DE POTENCIALES

Para construir la escala normal de potenciales de electrodos, como se dijo anteriormente se toma por convención el electrodo normal de hidrógeno como referencia. Bajo condiciones experimentales estándar ([iones] =1M, T = 298 K,

P= 1 atm) el 1/3 Potencial de electrodo E° , de todos los electrodos metálicos y no metálicos (Tabla 7).

Tabla 7: Potenciales de electrodo de los elementos.

<i>Reacción</i>	<i>E₀, respecto al electrodo H⁺</i>
$Cs^+ + e = Cs$	-3.02
$Li^+ + e = Li$	- 2.957
$Rb^+ + e = Rb$	- 2.924
$K^+ + e = K$	- 2.922
$\frac{1}{2} (Sr^{2+} + 2e = Sr)$	- 2.92
$\frac{1}{2} (Ba^{2+} + 2e = Ba)$	- 2.90
$\frac{1}{2} (Ca^{2+} + 2e = Ca)$	- 2.87
$Na^+ + e = Na$	- 2.712
$\frac{1}{2} (Mg^{2+} + 2e = Mg)$	- 2.40
$\frac{1}{3} (La^{3+} + 3e = La)$	- 2.37
$\frac{1}{2} (Ti^{2+} + Ti)$	- 1.75
$\frac{1}{3} (Al^{3+} + 3e = Al)$	- 1.70
$\frac{1}{2} (Be^{2+} + 2e = Be)$	- 1.69
$\frac{1}{4} (U^{4+} + 4e = U)$	- 1.40
$\frac{1}{2} (Mn^{2+} + 2e = Mn)$	- 1.12
$\frac{1}{2} (Te^{2+} + 2e = Te^-)$	- 0.827
$\frac{1}{2} (Zn^{2+} + 2e = Zn)$	- 0.758
$\frac{1}{2} (Cr^{2+} + 2e = Cr)$	- 0.60
$\frac{1}{2} (S^+ + 2e = S)$	- 0.51
$\frac{1}{3} (Ga^{3+} + 3e = Ga)$	- 0.50
$\frac{1}{2} (Fe^{2+} + 2e = Fe)$	- 0.44
$\frac{1}{2} (Cd^{2+} + 2e = Cd)$	- 0.397
$\frac{1}{3} (In^{3+} + 3e = In)$	- 0.38
$Tl^+ + e = Tl$	- 0.336
$\frac{1}{2} (Co^{2+} + 2e = Co)$	- 0.29
$\frac{1}{2} (Ni^{2+} + 2e = Ni)$	- 0.22
$\frac{1}{2} (Sn^{2+} + 2e = Sn)$	- 0.13
$\frac{1}{2} (Pb^{2+} + 2e = Pb)$	- 0.12
$\frac{1}{2} (2H^+ + e = H_2)$	0.000
$\frac{1}{3} (Sb^{3+} + 3e = Sb)$	0.10
$\frac{1}{3} (Bi^{3+} + 3e = Bi)$	0.20
$\frac{1}{3} (As^{3+} + 3e = As)$	0.30
$\frac{1}{2} (Cu^{2+} + 2e = Cu)$	0.344
$Cu^+ + e = Cu$	0.51
$\frac{1}{2} (I_2 + 2e = 2I^-)$	0.535
$\frac{1}{3} (I_3 + 3e = 3I^-)$	0.54
$\frac{1}{4} (Te^{4+} + 4e = Te)$	0.558
$\frac{1}{2} (Hg_2^{++} + 2e = 2Hg)$	0.798
$Ag^+ + e = Ag$	0.799
$\frac{1}{2} (Pd^{2+} + 2e = Pd)$	0.820

$\frac{1}{2} (Hg^{2+} + 2e = Hg)$	0.86
$\frac{1}{4} (Pt^{4+} + 4e = Pt)$	0.863
$\frac{1}{2} (Br_2 + e = Br^-)$	1.0648
$\frac{1}{2} (Pt^{2+} + 2e = Pt)$	~ 1.20
$\frac{1}{2} (Cl_2 + 2e = 2Cl^-)$	1.3583
$\frac{1}{3} (Au^{3+} + 3e = Au)$	1.36
$Au^+ + e = Au$	~ 1.50
$\frac{1}{2} (F_2 + 2e = 2F^-)$	1.90

Fuente: Mantell, C. L. "Electrochemical Engineering". McGraw-Hill, 1980

2.7.5. LEY DE FARADAY

La ley de Faraday establece que la masa de metal depositado es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis. Se expresa así:

$$m_F = \frac{M}{nF} \times I \times t \quad (XV)$$

m_F : masa depositada (g)

M : peso molecular del metal depositado

n : Valencia del ión metálico en la solución

F : Constante de Faraday (96487 coulomb/equivalente)

(1 coulomb = 1 A x 1 s)

I : corriente que circula (A)

t : Tiempo de operación de la electrolisis (s)

2.7.6. EL EQUIVALENTE ELECTROQUÍMICO (EEQ)

Se define como la cantidad de sustancia que es afectada por el paso de una corriente de 1 Amperios en 1 hora. El equivalente electroquímico de un metal queda determinado por las siguientes constantes:

$$EEQ = \frac{M}{nF} \times 3600 \quad (XVI)$$

Para el caso del cobre (EEQ = 1.18 kg/kA.h), la expresión anterior queda:

$$m_F = 1.18 \times I \times t$$

m_F : masa de cobre depositada (Kg)

I : Corriente que circula (kA)

t : Tiempo de operación de la electrolisis (h)

2.7.7. EFICIENCIA DE CORRIENTE

Según la ley de Faraday (mF) la mínima cantidad de electricidad teórica que se requiere para la producción de un equivalente –gramo de una sustancia son 96500 coulomb, o 26,8 ampere – hora. en la práctica en los procesos industriales de electro deposición (EW) resulta necesario una cantidad mayor. Puede haber en cada electrodo, sin que se caiga en cuenta en ello, separación de más de una sustancia. Los productos de la electrolisis pueden sufrir pérdidas mecánicas; asimismo pueden ocurrir reacciones secundarias o reacciones parasitas en los electrodos. Además, puede haber fugas de corriente, cortocircuitos y pérdidas en forma de calor. La masa electro depositada real es menor a la cantidad teórica. a la práctica que se requiere se llama rendimiento ó Eficiencia de corriente.

La eficiencia de corriente se define como la razón entre la cantidad de cobre depositada y la que se debería haber depositado teóricamente según la ley de Faraday:

$$EC = \frac{m_R}{m_F} \quad (\text{XVII})$$

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre. Así, por ejemplo, si la EC es de 0.8 (80%), significa que solamente el 80% de la corriente está siendo útilmente utilizado y el 20% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias, fugas, etc. Por ejemplo, en EW de Cu,

Reacción principal: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \Rightarrow \text{Cu}$ 97% I

Reacción parasita: $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 3% I

2.7.8. ASPECTOS CINÉTICOS

Los aspectos cinéticos de los procesos electrometalúrgicos están basados en la cinética electroquímica que estudia los procesos de electrodos cuando éstos se encuentran fuera del equilibrio; es decir cuando a través del electrodo circula una corriente I.

2.7.9. DENSIDAD DE CORRIENTE

Intensidad de corriente que fluye o pasa por unidad de superficie de electrodo.

$$i = \frac{I}{S} \quad (\text{XVIII})$$

i: densidad de corriente (A/m^2)

I: corriente que pasa por el electrodo (A)

S: superficie del electrodo (m^2)

La densidad de corriente es proporcional a la velocidad de la reacción que se produce sobre el electrodo (ver ley de Faraday).

$$V_{reacción} = \frac{i}{n F} \quad (XIX)$$

En electrometalurgia, la densidad de corriente (i) es equivalente a la velocidad de la reacción.

2.7.10. ECUACION DE NERNST

Los potenciales de electrodo pueden ser calculados a partir de la ecuación de Nernst cuando la actividad de iones metálicos es diferente a la unidad (condiciones no estándar):

$$E = E^{\circ} + \frac{2.3 RT}{n F} \text{Log} \frac{C_o}{C_R} \quad (XX)$$

Cuando, E° es el potencial estándar (el potencial de equilibrio, cuando todos los reactivos y productos están en condiciones estándar),

n es el número de electrones que participan en el reacción, R es la constante de los gases, T es la temperatura, C_o y C_R son las concentraciones de la oxidación y la reducción de especies, respectivamente. La ecuación termodinámica también puede estar redactada en términos de una relación de las actividades.

2.7.11. POLARIZACION ELECTROQUIMICA

Cuando circula una corriente I a través del electrodo, el potencial del electrodo E depende de la corriente I que circula y se establece en todo momento una relación:

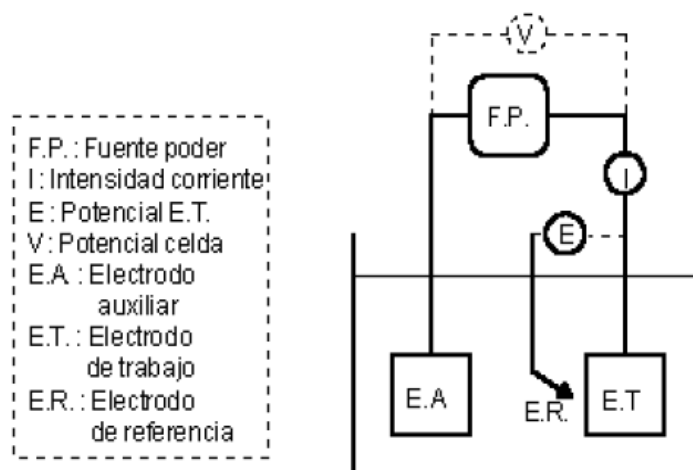
$E = f(I)$, llamada curva de polarización (Figura 19).

En consecuencia, el paso de corriente I , o mejor el paso de la densidad de Corriente i , modifica el potencial de equilibrio del electrodo ó potencial Termodinámico, E_{th} (dado por la formula de Nernst) en un valor denominado Sobrepotencial, η dado por:

$$\eta(i) = E(i) - E_{th} \quad (XXI)$$

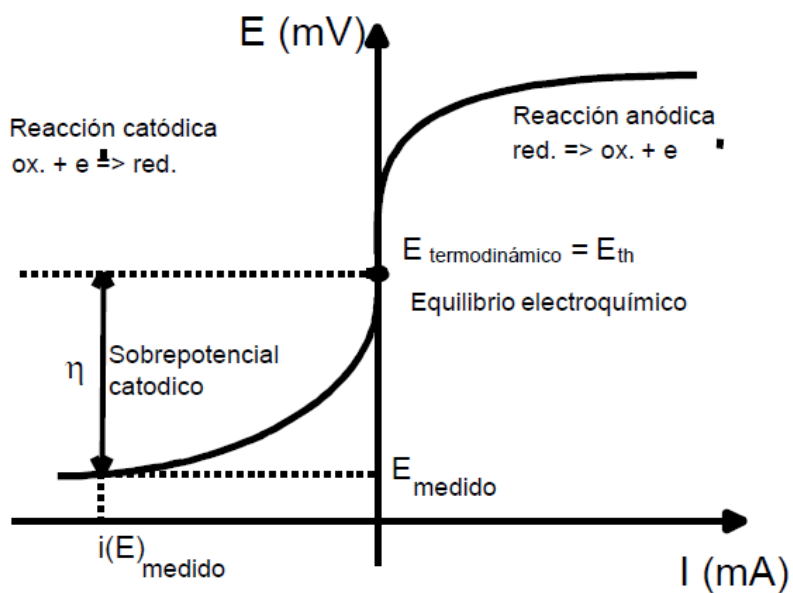
Se llama potencial de abandono $E_{i=0}$ al potencial que tiene un electrodo cuando la corriente es nula. $E_{i=0}$ es igual a E_{th} solamente si el electrodo participa en una reacción bien definida (ej. : deposición y disolución del cobre); sino $E_{i=0}$ y E_{th} son diferentes (ej.: desprendimiento de oxígeno sobre ánodo de plomo o medición del E_h sobre electrodo de platino).

Figura 19: Circuito de potenciostático utilizado para el trazado de Curvas de polarización.



Fuente: Introducción a la Electroquímica, Posadas D. 1980.

Figura 20: Curva de polarización de un electrodo.



Fuente: Fuente: Introducción a la Electroquímica, Posadas D. 1980.

2.7.12. MEDICION DEL VOLTAJE DE CELDA

La magnitud del voltaje de la celda en el equilibrio se calcula a partir de (Pletcher, 1991):

$$\Delta G = nF\Delta E_{th} \quad (XXII)$$

Donde:

ΔE_{th} es el voltaje de celda en equilibrio

ΔG es la energía libre de Gibbs estandar en Joules

F es constante de Faraday (96500 Coulombs)

n es el numero de electrones que participa en la reacción.

Para una reacción para proceso espontáneamente, ΔG es por convención negativo y ΔE_{th} positivo: El voltaje de celda en equilibrio también puede ser calculado desde:

$$\Delta E_{th} = E_C - E_A \quad (XXIII)$$

Donde E_C y E_A son los potenciales catódico y anódico en el equilibrio respectivamente.

$$\Delta E_{th} = E_{th \text{ anódico}} - E_{th \text{ catódico}}$$

$$V_{\text{celda}} = \Delta E_{th} + \eta_A + |\eta_c| + RI + \text{pérdidas} \quad (XXIV)$$

$$= +/- (0.89 + 0.6 + 0.1 + 0.4 + 0.1) V$$

$$= +/- 2.1 V$$

$E_{th \text{ anódico}}$: Potencial termodinámico ánodo (Nernst)

$E_{th \text{ catódico}}$: Potencial termodinámico cátodo

R : Resistencia electrolito (Ωm^2)

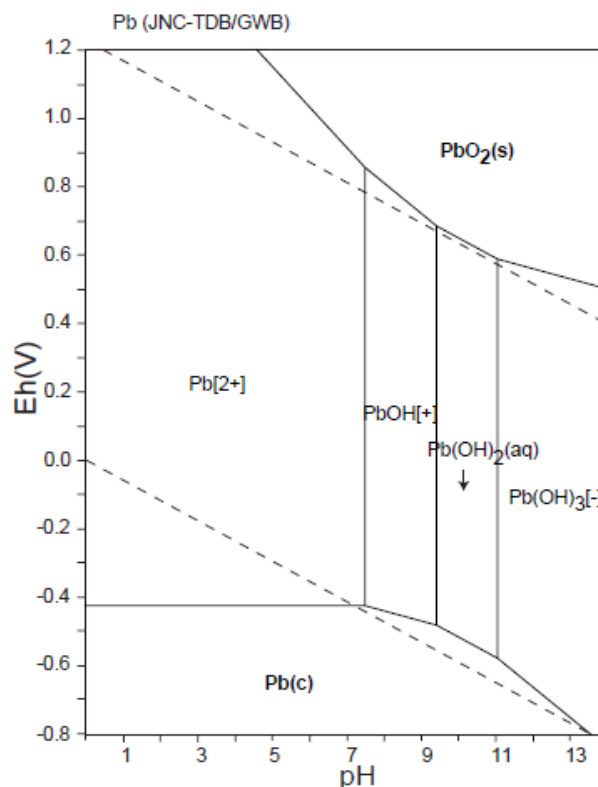
I: Densidad de corriente (A/m²)

Pérdidas: pérdidas en los conductores externos (contacto).

2.7.13. DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD POURBAIX

Diagramas de Pourbaix muestran las reacciones y los productos que estarán presentes cuando es conseguido el equilibrio, asumiendo que todas las reacciones asociadas han sido incluidas. La importancia del diagrama Pourbaix es que muestra las condiciones en que la corrosión es termodinámicamente imposible (regiones de estabilidad). Por lo consiguiente se pueden ajustar en algunos casos el potencial E y el pH para prevenir la corrosión. El estudio de los Diagramas de Pourbaix para el Pb-Sn y el acero inoxidable AISI 316 L nos servirá para predecir la corrosión de los electrodos (ánodo y cátodo).

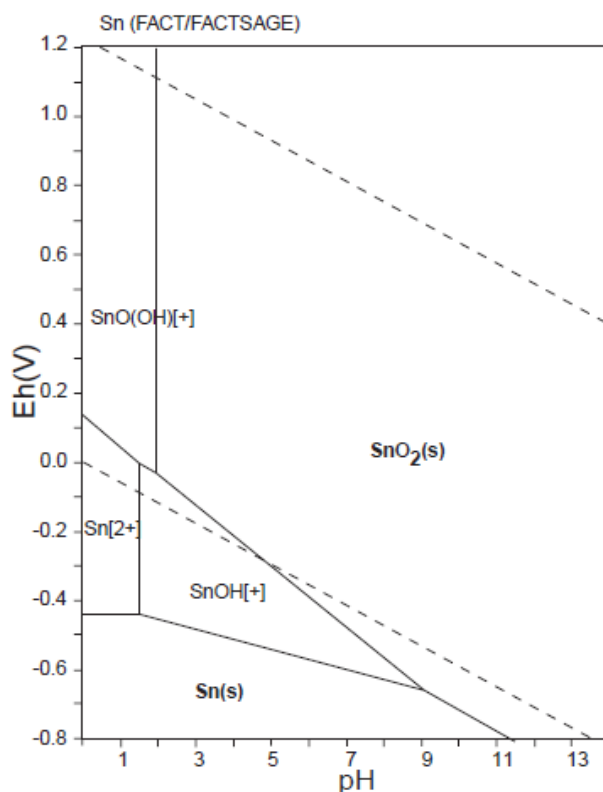
Figura 21: Diagrama de potencial – pH para el sistema Pb - H₂O a 25 °C.



Fuente: Pourbaix M. (1974) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" Pergamon Press, New York. USA.

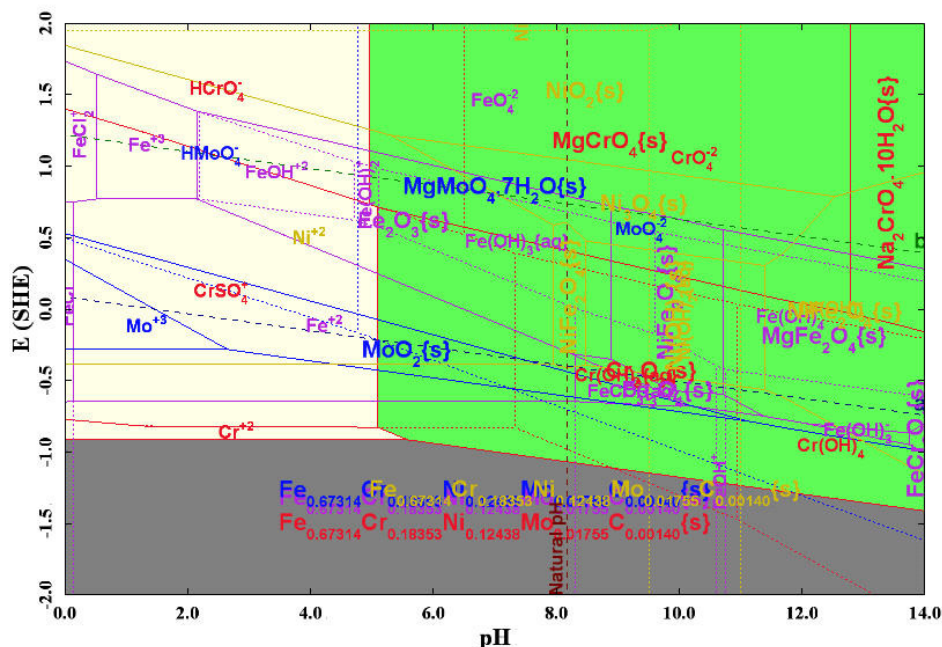
En presencia de soluciones neutras y alcalinas libre de agentes oxidantes, metálicos el plomo es generalmente termodinámicamente estable. Sin embargo, bajo la influencia de acción oxidante, los iones de plomo pueden ser convertidos en peróxido de plomo marrón tetravalente (PbO_2). Durante la electrolisis, los iones de plomo (Pb^{+2}) en la solución reaccionan con el ácido sulfúrico del electrolito para formar sulfato de plomo que puede migrar hacia el cátodo y el resultado en la contaminación del yacimiento de cobre. Sulfato de plomo es estable en presencia de agua y disoluciones acuosas de todos los pH y en presencia y en ausencia de agentes oxidantes. En la figura 22 se muestra el diagrama pourbaix del estaño, se puede observar que a un potencial mayor a cero y un pH igual o mayor 1.5 se pasiva con la formación de una película del SnO_2 (s) sin embargo a un pH menor se forma un complejo estanoso $\text{SnO}(\text{OH})^+$. Este dato es muy importante para controlar la corrosión del ánodo Pb-Sn.

Figura 22: Diagrama de potencial – pH para el sistema Sn - H_2O a 25 °C



Fuente: Pourbaix M. (1974) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" Pergamon Press, New York. USA.

Figura 23: Diagrama de potencial – pH para el acero AISI 316 L.



Fuente: Pourbaix M. (1974) "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" Pergamon Press, New York, USA.

El cátodo de acero AISI 316 L tiene buena resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa compacta Cr_2O_3 . Sin embargo en un sistema acuoso a un potencial de oxidación mayor a -1.0 y un pH menor que 5 se forma el ión Cr^{+2} , esto quiere decir que el acero AISI 316 L se corroe esto mismo ocurre con el Mo formándose Mo^{+3} tal como se aprecia en la figura 23. del diagrama de E vs. pH del acero AISI 316L.

Durante la electro obtención de cobre usando ánodos de acero AISI 316 L se ha comprobado no ser tan resistente a la corrosión como la aleación de Pb-Sn debido a las condiciones experimentales $\text{pH}=2$ y $E= 1.5 - 2$. Se forma el ion cromato ácido (HCrO_4^-), esto se evidencia porque el característico color azul del electrolito (CuSO_4) cambia a un color verde intenso.

2.8. ELECTRO OBTENCION DE COBRE (EW)

El proceso de electroobtención de cobre consiste básicamente en la Transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito en cobre Metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa.

2.8.1. DESCRIPCION DEL PROCESO DE ELECTRO OBTENCION DEL COBRE

(a), Sumergiendo un cátodo metálico e inerte, ánodo conductor en una solución acuosa de sulfato de cobre que contienen ácido sulfúrico libre ($\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ electrolito).

(b) Aplicar un potencial eléctrico entre los ánodos y cátodos.

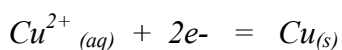
(c) Recubrimiento electrolítico de cobre metálico puro en los cátodos.

Los cátodos pueden ser de acero inoxidable ó de "hojas de arranque" de cobre. El cobre es electro obtenido en los cátodos aproximadamente por una semana, después se realizar la cosecha, mientras que el agua se disocia en iones de hidrógeno y oxígeno en el ánodo.

2.8.2. REACCIONES DE ELECTRO OBTENCION

Durante el proceso de electroobtención de cobre, se producen las siguientes reacciones en los electrodos:

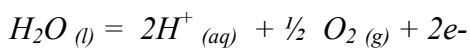
Cátodo:



$$\Delta G^O_{298} = -64,410 J; E^O_e = +0.334 V$$

Los iones de cobre (Cu^{2+}) son preferentemente descargados porque los iones hidrogeno H^+ también presentes en la solución debido a que son más electropositivos a los iones el Cu^{2+} .

Ánodo:



$$\Delta G^O_{298} = 237,089 J; E^O_e = -1.229 V$$

Por lo tanto:

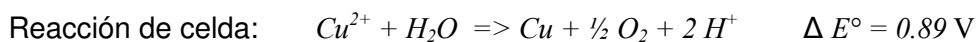
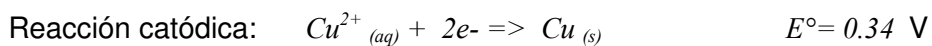
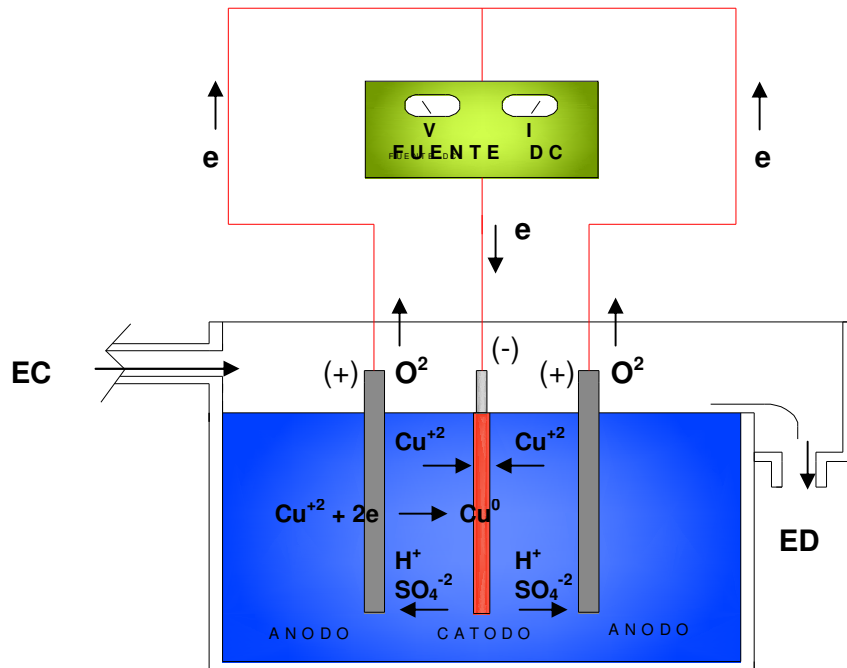


Figura 24: Proceso de electroobtención de cobre.



Fuente: Presente trabajo

El proceso de electro deposición de cobre (EW), se lleva a cabo en una celda electrolítica, donde circula continuamente el electrolito acuoso que contiene disuelto CuSO_4 y H_2SO_4 que proviene de la planta de extracción por solventes. En la celda ocurren reacciones electroquímicas de oxidación - reducción provocada por la energía eléctrica.

El ión cúprico es reducido a cobre metálico en el cátodo por los electrones suplidos por la corriente y que vuelven dicho electrodo de polaridad negativa. La descomposición del agua también se produce en el ánodo debido al déficit de electrones, generándose oxígeno gaseoso que burbujea en la superficie del ánodo además de ácido sulfúrico, debido a la oxidación de los aniones sulfato ya que el potencial de electrodo de su oxidación es mucho mayor que la descomposición del agua (-1,229 V).

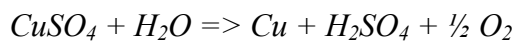
La ecuación anódica anterior es conocida como la evolución de oxígeno en la reacción (REA). Por lo tanto, una reacción de la evolución de oxígeno es una reacción de electrodo en el cual el gas de oxígeno se produce en el

ánodo de una celda electrolítica por la oxidación de los iones hidroxilo (OH^-) ó por la oxidación de las moléculas de agua de una solución acuosa.

Resumiendo los resultados del proceso electrolítico:

- Deposición del cobre en el cátodo
- Evolución de oxígeno en el ánodo
- El electrolito se enriquece en ácido y se empobrece en cobre.

2.8.3. REACCION DE CELDA GLOBAL:



(Expresada en forma molecular)

Como resultado de la estequiometría de la reacción anterior, por cada tonelada de cobre depositada en los cátodos,

Se generan:

1 T Cobre metálico

1.54 T ácido sulfúrico

0.25 T oxígeno (5.6 Nm³)

Se descomponen:

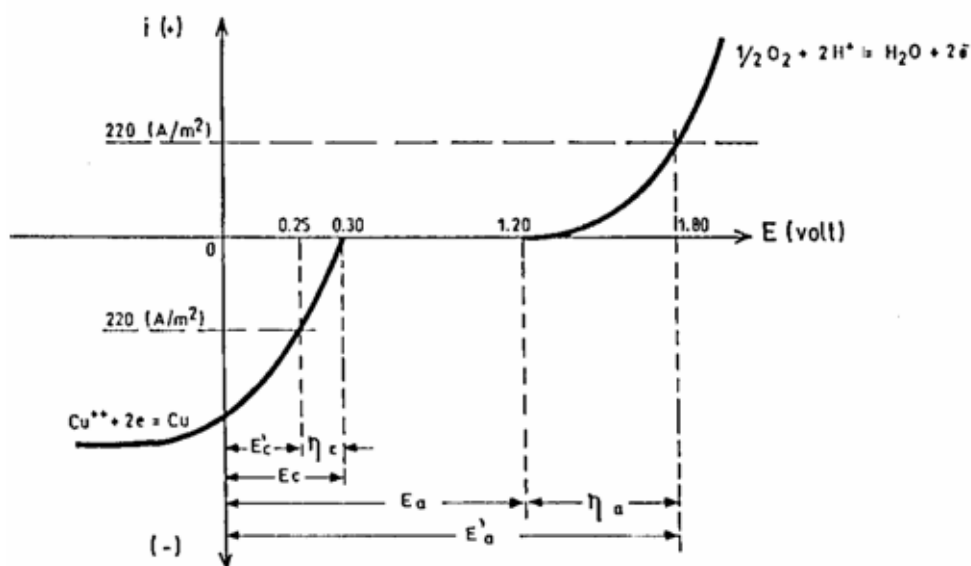
0.28 Tm de agua

Se consumen: 1900 - 2300 kw/h

El electrolito es una solución ácida de sulfato de cobre que contiene entre 30 y 50 g/l de Cu^{2+} y 130 a 160 g/l de H_2SO_4 ; la temperatura de trabajo es del orden de 40 °C. En el proceso de EW, otras sustancias denominadas aditivos (sulfato de cobalto y guar) pueden ser agregadas al electrolito para mejorar los resultados del proceso.

La densidad de corriente se mantiene entre 250 y 300 A/hm², para tener la Producción más alta posible compatible con una buena calidad del depósito. En cada celda, los cátodos de acero inoxidable (1 m²) se posicionan entre dos ánodos de plomo aleado y permanecen alrededor de 6 -7 días recibiendo cobre en sus dos caras, logrando cosechar un peso de 45 a 55 kg de cobre catódico por cara. Los cátodos cosechados posteriormente se someten a las operaciones de lavado, despegue de las láminas de cobre, encerado del borde inferior y retorno a la celda.

Figura 25: curvas de polarización para la EW de cobre

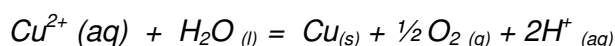


Fuente: Cáceres Germán; Hidrometalúrgia y Electrometalurgia, 2007.

2.8.4. EVOLUCION DEL OXIGENO

La evolución de oxígeno es una de las reacciones electroquímicas más importantes que se tiene lugar en muchos procesos industriales por decir, la electrólisis del agua, electro obtención metálica, protección catódica y la síntesis de electro-orgánica. Esta reacción tiene una gran influencia sobre la economía del proceso, ya que opera en una sobretensión de alta.

Además, esta reacción promueve un severo ambiente corrosivo para el material del electrodo en un medio ácido. Así, la reacción de celda general en la electro obtención de cobre consiste en la reducción de iones de cobre al cobre y la oxidación del agua a los iones de oxígeno y el hidrógeno como indicado por la reacción a continuación:



$$\Delta G^0_{298} = 172,679 \text{ J}; E^0 = -0.89 \text{ V}$$

El valor de -0,89 V es una medida de la fuerza electromotriz (fem), que ha de oponerse a prevenir la reacción inversa se llevaría a cabo. Por lo tanto, esta por encima de la reacción general, si un potencial de 0,89 V se aplica a través de los electrodos, la reacción neta de celda se encontrara en equilibrio (Gilchrist, 1989). Sin embargo, para un depósito de cobre que se produzca a partir de la solución hacia el cátodo se necesitara un potencial más grande, ya que la diferencia de potencial aplicada a la celda se compone de varios componentes como se muestra a continuación (Trasatti, 2000):

$$\Delta V = \Delta E + \Delta \eta + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_t \quad (XXV)$$

Donde:

ΔV es la diferencia de potencial en voltios.

ΔE es la diferencia de potencial termodinámica para los para las reacciones de electrodo en voltios.

$\Delta \eta$ es la suma de los sobrepotenciales anódicos y catódicos en voltios.

ΔV_{Ω} es la caída óhmica (IR) in la distancia entre electrodos, in los electrodos y la conexiones en voltios.

ΔV_t desvió de ΔV respecto al tiempo debido a la degradación del rendimiento del electrodo (estabilidad) en voltios.

El sobrepotencial, η se aplica a cada electrodo con el fin de aumentar la tasa de transferencia de electrones y proporcionar un potencial, al tiempo se utiliza para conducir la corriente a través del electrolito. Por lo tanto, el requerimiento de energía es de aproximadamente 2 000 kWh por tonelada de cobre producido, mientras que el potencial eléctrico necesario para electroobtención es de unos 2 V. Se compone de:

Tabla 8: Componentes del voltaje de celda en la electro obtención del cobre.

Voltaje de reacción teórico.	0.9 V
Sobrevoltaje por deposición de oxígeno	0.5 V
Sobrevoltaje por deposición de cobre	0.05 V
Resistencia eléctrica en el cátodo Densidad de corriente (300 A /m²)	0.5 V

Fuente: Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

La energía que se requiere en las celda electrolíticas convencionales es como 0,16 a 2,5 kWh / kg de cobre.

2.9. PARAMETROS EN LA ELECTRO OBTENCION DEL COBRE

2.9.1. DENSIDAD DE CORRIENTE:

La densidad de corriente empleada en la electrodeposición de cobre es de 180 A/m², el rango de operación esta en función al contenido de cobre que llega a la planta electrolítica. Se varía cambiando la potencia del rectificador. A baja densidad de corriente (100 a 200 A/m²) se reduce otros efectos negativos en la calidad del cátodo debidos a la baja temperatura, bajo contenido de cobre, etc. El Nivel óptimo es de 280 A/m². A niveles de corriente de 280 a 300 A/m² se puede obtener cobre catódico de buena calidad en condiciones constantes de operación.

2.9.2. CONTENIDO DE COBRE EN EL ELECTROLITO

El contenido de cobre en electrolito de electroobtención normalmente contiene entre 35 y 40 g/l de Cu²⁺, se debe evitar llegar a contenido menor a 30 g/l porque la calidad del cobre electro obtenido se deteriora y el contenido de azufre incrementa en el depósito. La presencia de más de 50 g/l puede provocar la formación de cristales de cobre en las tuberías y pasivación de los ánodos.

2.9.3. CONTENIDO DE ACIDO SULFURICO (H₂SO₄)

La concentración ó contenido de ácido sulfúrico en la electro obtenido de cobre esta el rango de 150 y 180 g/l. si la concentración sobrepasa los 180 g/l la corrosión es mayor, es necesario incrementar el liquido del electrolito. En caso de un contenido menor a 150 g/l el cobre electro obtenido será blando y difícil de desmontar. También reduce la conductividad del electrolito y por consiguiente aumenta el consumo eléctrico.

2.9.4. DOSIFICACION DE REACTIVOS en las plantas de electro obtención de cobre se emplean reactivos que promueven depósitos densos de cobre, con un mínimo nivel de arrastre de impurezas.

A) SULFATO DE COBALTO ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).-

El sulfato de cobalto tiene la función de disminuir el potencial de corrosión de los ánodos de las celdas de EW.

El sulfato de cobalto reduce la corrosión de los ánodos en la casa tanque de electroobtención. La superficie de los ánodos se oxida durante la operación normal. Las escamas de la capa de óxido producen la contaminación de los cátodos de cobre. El sulfato de cobalto añadido al electrolito estabiliza la capa de PbO_2 y ayuda a controlar escamas y la contaminación del cátodo de cobre. Debido a que el ión Co^{2+} promueve la evolución de oxígeno (O_2) en el ánodo en lugar de la oxidación del plomo (Pb). De esta manera mejora la eficiencia de corriente en la nave de electro obtención. Se agrega el Sulfato de cobalto (CoSO_4) en el electrolito hasta conseguir una concentración aproximada de 150 ppm de iones de cobalto (Co^{2+}) (*Arana Jaime/ Pezo Joe – 2003*).

B) GUAR.- La dosificación recomendable es de 150 a 250 gr de quartec/Tm de cobre depositado. Las tasas de adición son específicas para cada planta. El Guar (Quartec producto de COGNIS) es un reactivo que ayuda como agente suavizante para lograr un buen depósito de cobre a alta densidad de corriente y a baja temperatura de electrolito.

Este es añadido antes de la etapa de electroobtención, y es usado como agente de emparejamiento, el cual evita generación de nódulos grandes sobre el cátodo y provoca que la deposición de cobre sea más pareja y uniforme. Esto mejora la superficie del cátodo a un nivel considerablemente mejor que sin la adición de quartec. Una pequeña cantidad de quartec no evita la formación de nódulos. Una cantidad muy grande reduce la eficiencia de corriente por la capa que forma el exceso en la interfase de electrolito y cátodo impidiendo el libre paso de los iones de cobre hacia la plancha. La

cantidad que se adiciona de quartec al electrolito, depende de la producción de cobre de la planta, y teniendo la cantidad exacta, tendremos una buena eficiencia de corriente (Arana Jaime / Pezo Joe - 2003).

2.9.5. TEMPERATURA DE CELDA:

El baño electrolítico debe estar en un rango de 45 a 50 °C, es importante mantener la temperatura constante como sea posible para minimizar el desprendimiento de oxido de plomo del ánodo ($45 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Una temperatura menor de 30°C puede dar como resultado un grano más grueso y por consiguiente cobre catódico de menor calidad.

Una temperatura de más de 50°C puede degradar el orgánico en la planta de extracción por solventes.

2.9.6. FLUJO DEL ELECTROLITO A LAS CELDAS

El caudal del electrolito dentro de la celda debe mantenerse tan alto como sea posible, pero de acuerdo al diseño se acepta un caudal mínimo de 4 m³/hr/ celda. Si el caudal del electrolito baja mas allá de dicho nivel, la calidad del deposito catódico se puede deteriorar, y la posibilidad de que el electrolito disminuya a menos de 30 g/l.

2.9.7. CONTENIDO DE CLORUROS (Cl⁻)

El contenido de cloruros debe mantenerse a menos de 30 ppm, si el nivel de cloruros sobrepasa 30 ppm se recomienda analizar el nivel cloruros en el electrolito y PLS. En esta concentración se incrementa las posibilidad de picaduras en los cátodos de acero inoxidable, esto causa dificultades en el deslaminado. También se ven afectados el depósito y la orientación de los cristales de cobre depositado de lo cual resulta un granulo mas grueso y con ello, un aumento del nivel de impurezas en el deposito.

La presencia de 100 ppm se tendrá como consecuencia una extensa corrosión por picadura. El daño a las planchas es permanente y es necesario pulirlas.

2.9.8. CONTENIDO DE SOLVENTE ORGANICO

Se debe asegurar un contenido nulo ó máximo 5 ppm de solvente orgánico, la presencia en el electrolito de la planta electrolítica puede afectar la distribución del deposito de los cristales de cobre por lo que resulta un deposito quebradizo con mayor cantidad de impurezas. El orgánico se adhiere a las planchas de acero inoxidable y el resultado será una quemadura orgánica que produce un depósito de cobre pobre.

2.9.9. CONTENIDO DE HIERRO

El contenido de Hierro debe mantenerse en un rango de 0.5 a 2.5 g/l, su contenido en el electrolito depende del Hierro transferido en la etapa de extracción por solvente. A medida que aumenta el contenido de Hierro en el electrolito disminuye la eficiencia de corriente y en cierto grado mejora la calidad del cátodo. Sin embargo si el cátodo es de baja calidad el hierro será atrapado, lo que llevara a un aumento de las impurezas del depósito.

2.10. PRODUCTOS DE LA ELECTRO OBTENCION

Los productos de electro son:

- (a) Cobre metálico en el cátodo (menos de 20 ppm de impurezas indeseables).
- (b) Oxígeno gaseoso en el ánodo
- (c) Regeneración de ácido sulfúrico en la solución.

El cobre metálico es desplazada en forma manual ó por una máquina-desplacadora de los cátodos de acero inoxidable, la “hoja de arranque” es lavada y despachada a los almacenes para su comercialización. El oxígeno

ingresa a la atmósfera, mientras que el ácido se recircula al circuito de lixiviación.

2.10.1. SUPRESION DE NIEBLA DE ACIDO

La "niebla ácida" se produce por el desprendimiento de las burbujas de oxígeno que se forman en el ánodo y por el estallido en la interfase de los electrolitos, dando lugar a la niebla de ácido sulfúrico. En las plantas de electro obtención se utilizan esferas huecas de polietileno (aproximadamente 2 cm de diámetro) que suelen flotar sobre el electrolito a una altura de 5 a 10 cm, junto con el surfactante de fluorocarbono. Sistemas mecánicos de supresión de nieblas incluyen cepillos de polímero alrededor de las caras del ánodo, mientras que en algunas plantas se utilizan sopladores con el fin de minimizar la generación de niebla de ácido.

2.11. CALIDAD DEL CATODO DE COBRE ELECTRO OBTENIDO

La electro obtención de cobre (EW), como etapa final del proceso hidrometalúrgico, tiene entre sus objetivos producir cátodos de cobre de alta pureza para maximizar los resultados económicos de venta del producto. Los procesos LX/SX/EW han logrado un desarrollo y potencialidad para producir cobre de alta pureza con una calidad superior o similar al cobre electrefinado. El cátodo "grado A" contiene más de 99.96 % Cu. En general, las tres principales impurezas indeseables en el cobre electrowon son:

- (a) PLOMO (Pb).- el atrapamiento de plomo (1 o 2 ppm) del ánodo de productos de corrosión.
- (b) AZUFRE (S).- principal producto de la corrosión del ánodo (4 o 5 ppm) y el atrapamiento de ión sulfato del electrolito.
- (c) HIERRO (1 o 2 ppm) de atrapamiento de electrolitos.

Además de otros elementos (impurezas) de bajos niveles de baja tolerancia:

Arsénico (As), Selenio (Se), Bismuto (Bi) y Antimonio (Sb).

Los niveles de estas últimas impurezas en los cátodos, están influenciadas significativamente por la práctica operacional empleada en las plantas de electroobtención.

La calidad química de los cátodos está ligada fuertemente a la calidad física o apariencia presentada por el depósito; estableciéndose en la práctica operacional, que un depósito liso, denso y coherente, presenta mejor calidad química que otro rugoso, poroso e incoherente. Eso se debe a que, en el primer caso, la solución que contiene iones sulfatos y partículas de plomo, no queda trampeada en posibles huecos del depósito.

Por lo tanto debe procurarse la pureza del cátodo controlando:

- (a) Los cátodos y ánodos deben ser rectos, verticales y equidistantes sin hacer contacto.
- (b) Inmediato y profundo lavado de los depositados de cobre.
- (c) Frecuente eliminación de productos de corrosión del ánodo en la parte inferior de las celdas de electroobtención.
- (d) Mantener el hierro en el electrolito por debajo de 2 Kg /m^3 para minimizar el hierro en cobre catódico.

2.11.1. EFECTOS DEL CONTENIDO DE COBRE EN EL ELECTROLITO SOBRE CALIDAD DEL COBRE ELECTROOBTENIDO.

Sin embargo a bajas concentraciones de electrolito originan velocidades de difusión lentas, y el proceso de deposición es predominado por la adhesión de partículas más gruesas sobre la plancha inoxidable, tal como se muestra en la siguiente tabla N° 9:

Tabla 9: Calidad de cobre electro obtenido respecto al Contenido de Cobre y la Densidad de Corriente.

Cu (gpl)	Densidad aparente grano Cu, gr/cc	Análisis Tamaño partícula, %	
		<74 micras	< 44 micras
5	0.420	82.3	62.4
10	0.663	68.2	33.9
20	0.776	66.9	32.8
30	1.060	59.0	25.1
40	2.040	47.7	21.0
45	2.440	29.2	11.8

Fuente: Modi and Tenodlkar, 1953

En un cobre electro obtenido con un electrolito de baja concentración de cobre tiene un aspecto granuliento y se observa la separación entre los cristales formados sobre la superficie del cátodo, en el caso de un electrolito de mayor concentración se observa que la compactación de los cristales de cobre electro obtenido es mayor y la superficie del mismo es mas lisa. La separación de los cristales de cobre esta asociado a la velocidad de cristalización ó transformación del cobre iónico, estos espacios son fácilmente ocupados por el electrolito remanente llenando las cavernosidades presentes en la superficie y al interior del cobre depositado. De esta forma las impurezas del cátodo de cobre están asociadas también a la posibilidad de que el electrolito se atrape, incrementando los niveles de azufre, hierro y plomo contenido. El control completo del proceso de electro obtención se basa en mantener 35 a 40 g/l de cobre en el electrolito pobre. Si el cobre se deposita a un valor por debajo de éste, la disponibilidad de iones Cu^{++} en la superficie de los cátodos disminuye, lo que ocasiona eficiencias de corriente menores.

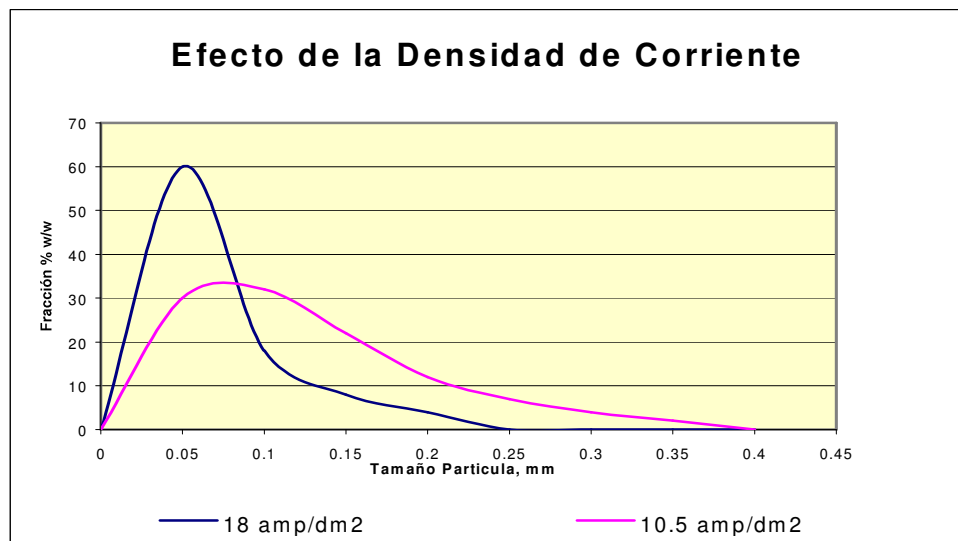
Esto produce depósitos de cobre más nodulares. El control del contenido de cobre en el electrolito es también importante para prevenir la cristalización de sulfato de cobre a través de todo el sistema.

2.11.2. EFECTOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA CALIDAD DEL COBRE ELECTROOBTENIDO.

Las tasas de electroobtención de cobre se incrementan con la densidad de corriente. Sin embargo, el exceso de densidad de corriente da depósitos de nodulares de cobre y disminuye la pureza del cobre electro obtenido a este fenómeno se conoce como estriación. Por lo tanto, cada planta elige su densidad de corriente teniendo en consideración estos factores.

A bajas concentraciones, la migración iónica es más lenta, sin embargo la velocidad de crecimiento del cristal es rápida, lo contrario afecta la calidad del depósito, como se muestra en el gráfico.

Figura 26: Gráfico del efecto de la Densidad de Corriente



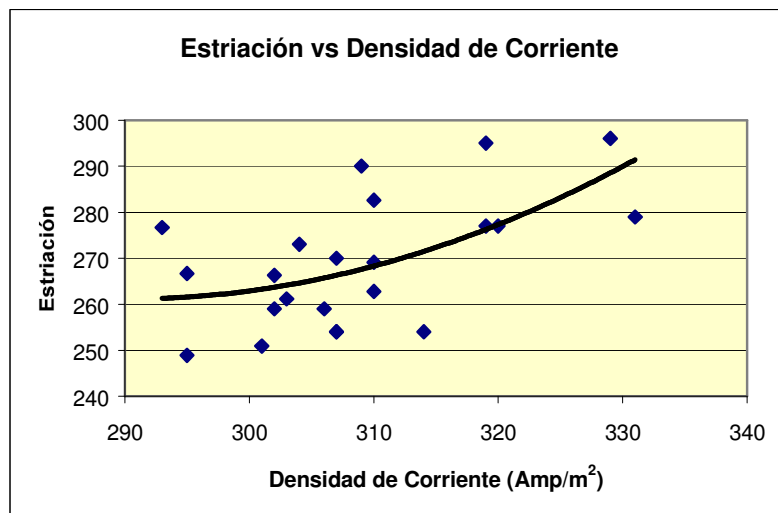
Fuente: Fathi Habashi, 1962.

La distribución de corriente por cada par de electrodos y en la superficie es un parámetro básico y las diferencias de contacto barra – electrodo, de distancia entre electrodos, de verticalidad, normalmente hace que los valores de corriente fluctúen hasta en un 20% de la densidad corriente promedio o nominal. Es por ello que el control y revisión del recubrimiento de la película de cobre de las barras de los cátodos tienen una particular importancia, se debe tener un balance de barras con desgastes similares de manera que la corriente se distribuya en forma uniforme.

Es razonable inferir que los valores más altos de densidad de corriente originarán un depósito más quebradizo debido a que el tamaño de partícula a depositar será cada vez más fina.

La tendencia de estriación con la densidad de corriente comprueba la relación directa que hay entre ambos.

Figura 27: Gráfica de la Estriación vs. Densidad de corriente.



Fuente: Curso de Hidrometalúrgia de Oro y Cobre - Universidad Nacional de Ingeniería 2003. Jaime Arana Murriel / Joe Pezo Sánchez

2.12. MAXIMIZAR EL RENDIMIENTO DE LA CORRIENTE

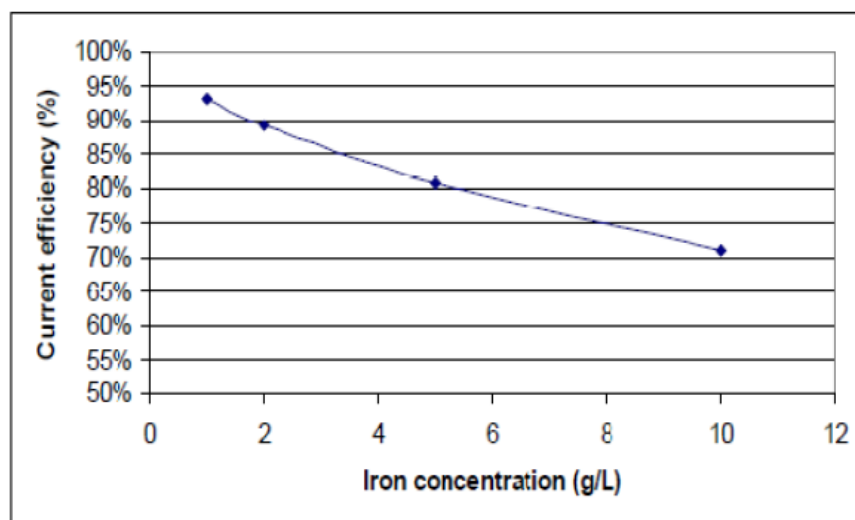
La eficiencia actual de las plantas de electroobtención moderna puede ser alrededor de 90%. En la actualidad la corriente no utilizada se pierde por:

- (a) cortocircuitos ánodo / cátodo.
- (b) fuga de corriente a tierra.
- (c) la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} en el cátodo y el re-oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en el ánodo.

Alto rendimiento actual es importante porque maximiza la tasa de cobre chapado y minimiza el consumo de energía eléctrica.

Algunos resultados del efecto del hierro sobre la eficiencia de corriente con una densidad de corriente total de 280 A/m^2 se muestran a continuación.

Figura 28: Efecto del hierro contenido en el electrolito sobre la eficiencia de corriente.



Fuente: "Electrowining and Electrofining of Metals"; Nicol. M.J.2006.

2.13. CANTIDAD DE COBRE ELECTRO OBTENIDO

De acuerdo a la ley de Faraday la cantidad teórica de metal depositado, se depositara un equivalente gramo de cobre si 96 500 culombios (26,8 Ah) de electricidad es transmitido.

Sin embargo, en la práctica, la cantidad real de electricidad que se necesita es mayor al teórico debido a las pérdidas de corriente que resulta de:

- Inadecuada distribución del electrolito.

- Malas conexiones.
- Fugas en el circuito.
- Corto circuito del electrodo causado por el crecimiento dendrítico del cobre durante la deposición.

La relación entre el valor teórico y real de la electricidad utilizada se conoce como la eficiencia actual. La eficiencia actual puede calcularse a partir del peso ganado por el cátodo como se muestra a continuación:

$$\varepsilon_e(I) = \frac{n F \Delta W}{I t M} \quad (XXVI)$$

Donde:

ε : eficiencia de corriente

ΔW : peso ganado

F : constante de Faraday

I : corriente aplicada

M : peso atómico del cobre.

t : es el tiempo tomado para el cobre depositado

n : numero de electrones participando en la reacción.

Otro parámetro importante, que describe el funcionamiento de una celda, es el consumo de energía se expresa como:

$$\text{Consumo de energía} = \frac{-n F E_{\text{cell}} 10^{-3}}{3.6 \varepsilon_e M} \quad (XXVII)$$

Donde:

n : numero de electrones

M : peso molecular

E_{cell} : voltaje de celda

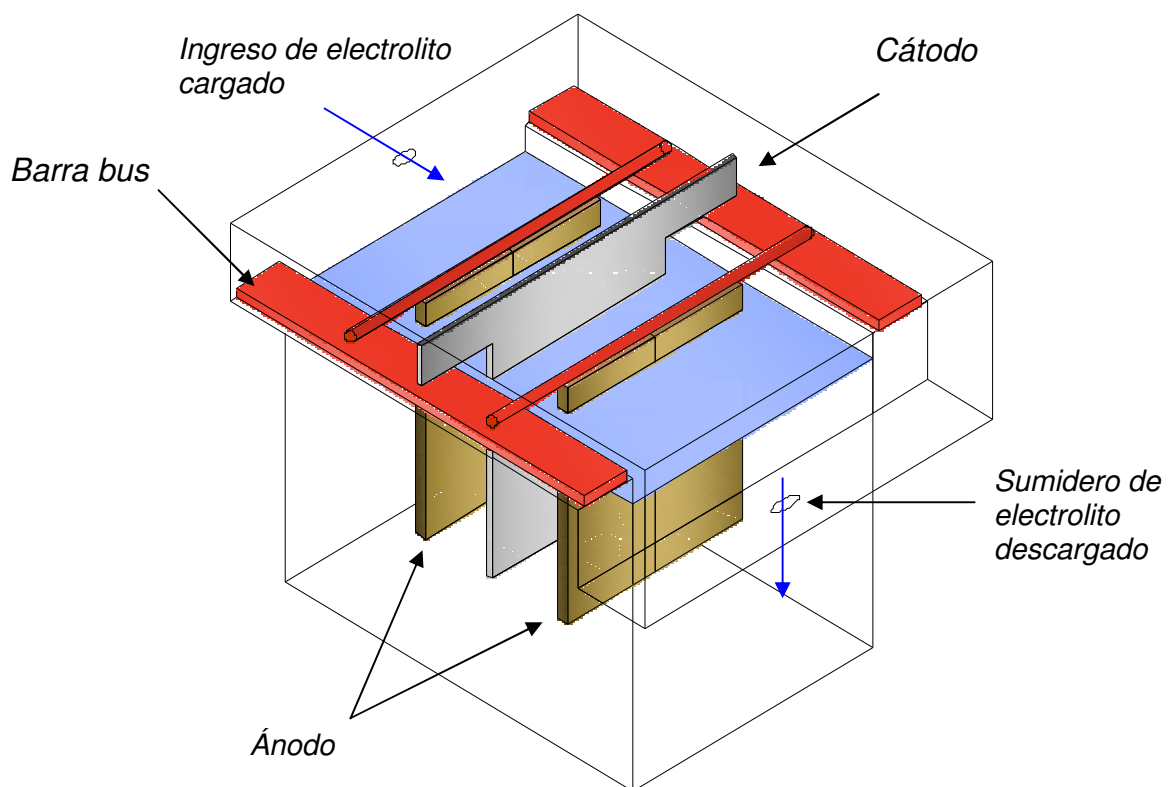
ε_e : eficiencia de corriente

F : constante de Faraday

Entonces la eficiencia de energía de una celda puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de energía} = \frac{\text{Voltaje reversible de descomposición}}{\text{Voltaje aplicado}} * \text{Eficiencia de corriente (\%)}$$

Figura 29: Vista isométrica de la cuba electrolítica empleada para las pruebas de electro obtención de cobre con (02) ánodo de Pb-Sn y cátodo (01) de acero inoxidable AISI 316 L.



Cuba electrolítica de 2 litros de capacidad, en acrílico transparente 4 mm.

Fuente: Presente trabajo

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA DE TRABAJO.

3.1. GENERALIDADES

Para la realización de los estudios de lixiviación (LIX), extracción por solvente (SX) y electro obtención (EW), se procedió previamente a la caracterización mineralógica y química del mineral de cabeza. De la calcina, de los licores de lixiviación y electrolitos purificados.

Además se cuantifico las variables de operación de los procesos metalúrgicos aplicados (LIX-SX-EW), se contó con la infraestructura necesaria, para cubrir en forma autosuficiente, las etapas de estudio

1. Obtención de información especializada existente en diversas fuentes.
2. Adquisición de muestras representativa de mineral de cobre a fin de caracterizarlos plenamente.
3. Pruebas exploratorias.
4. Realizar análisis fisicoquímicos de las soluciones de licores de lixiviación.
5. Efectuar las pruebas experimentales de extracción, reextracción y electro obtención.
6. Análisis de alícuotas (Cu, Fe, Zn) é interpretación de resultados.
7. Pruebas de consolidación y corroboración.
8. Redacción del informe final.

3.2. CARACTERIZACION MINERALOGIA DEL MINERAL DE COBRE.

El mineral de cabeza utilizado en las pruebas fue un mineral sulfurado de cobre (calcopirita) del complejo Maraón. El análisis químico del mineral de cabeza y calcina utilizado se muestra a continuación en la Tabla 10.

Tabla 10: Composición química del mineral de cabeza y calcina

Elementos	% Cu	Zn %	Fe%	S%
cabeza	4,27	3.86	22.72	>15
calcina	4.48	4.17	24.92	2.14

Fuente: Presente trabajo.

Tabla 11: Reporte de análisis del mineral de cabeza, método de análisis ICP, código de muestra ISP-142.

Job Sample Number	ISP-142 Zn ICP	ISP-142 Pb ICP	ISP-142 Cu AAS	ISP-142 Fe AAS	ISP-142 Ag AAS	ISP-142 Au AAS	ISP-142 S ICP	ISP-142 As ICP
	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%
0001	> 1	0.51	4.27	> 15	> 200	0.39	> 15	0.39

Fuente: Presente trabajo

El análisis mineralógico de la muestra de mineral de cobre es la calcopirita, la cual se encuentra en gran porcentaje como partículas libres, así mismo esta entrelazada con otros minerales que se encuentran en menor porcentaje.

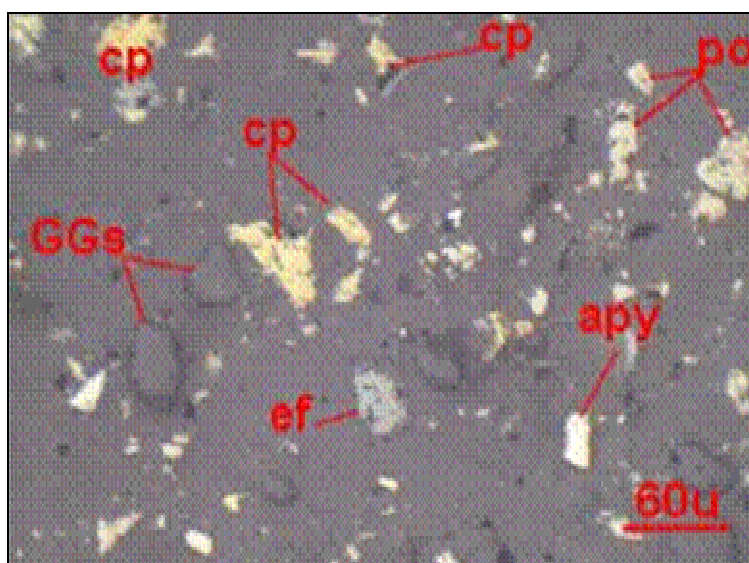
Tabla 12: Cuadro de las especies minerologicas presentes y su grado de liberación

Minerales	Volumen porcentual	Grado de liberacion porcentual
<i>Calcopirita</i>	33.66	97.94
<i>Pirrotita</i>	31.00	99.98
<i>Esfalerita</i>	4.43	80.93
<i>Arsenopirita</i>	0.65	93.46
<i>Goetita</i>	1.21	100.00
<i>Pirita</i>	1.28	71.09
<i>Covelita</i>	0.12	52.63
<i>Galena</i>	0.36	100.00
<i>Gangas</i>	27.29	99.67

Fuente: Quiñones, J. Informe Microscopia Óptica del mineral sulfurado del Maraón, 2009

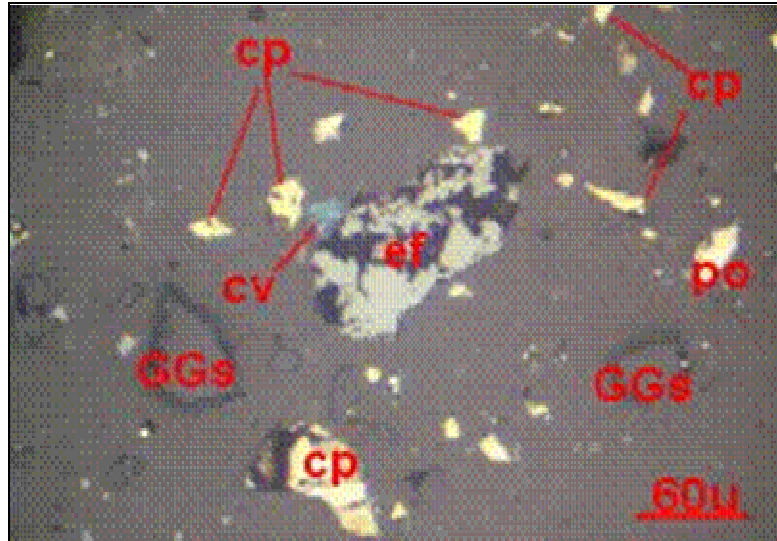
Los minerales encontrados son: Calcopirita, Limonita, Covelita, Pirita, Galena Escalerita, Arsenopirita, Goetita, Gangas.

Figura 30: Microfotografia 200X, se aprecian particulas liberadas de calcopirita (cp), esfalerita (ef), arsenopirita (apy) y de gangas (GGs); además particulas entrelazadas de calcopirita (cp) con la pirrotita (po).



Fuente: Quiñones, J. Informe Microscopia Óptica del mineral sulfurado del Maraón, 2009

Figura 31: Microfotografía 200X, Partículas libres de calcopirita (cp), pirrotita ((po), esfalerita (ef), covelita (cv) y gangas (GGs); además partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la pirrotita (po).



Fuente: Quiñones, J. Informe Microscopia Óptica del mineral sulfurado del Marañón, 2009

3.3. TOSTACION Y LIXIVIACION DE CALCINA DE COBRE

Las especies mineralógicas sulfuradas de cobre son prácticamente insolubles en soluciones diluidas de H_2SO_4 a temperaturas normales o poco elevadas y la solubilidad puede variar desde los sulfuros simples (Cu_2S / CuS de escasa solubilidad hasta la de los sulfuros de Cu/Fe que son insolubles) Para poder lixiviar estos minerales debe oxidarse los sulfuros con oxígeno. Esto se puede lograr, mediante una tostación oxidante o sulfatizante previa a la lixiviación, o por medio de adición de oxígeno o de una agente oxidante durante la misma (normalmente $Fe_2(SO_4)_3$, Bacterias *tiobacillus ferrooxidans* o *tiooxidans* u oxígeno a presión o un una combinación estudiada de las anteriores. En nuestro caso y con fines prácticos obtendremos la calcina por tostación oxidante o sulfatizante. Como lixiviante se emplea soluciones acuosas de H_2SO_4 y se aprecia que el consumo de ácido será menor que en el caso de la lixiviación de minerales oxidados debido al radical SO_4^- generado por tuesta sulfatizante. En la lixiviación de concentrados cupríferos, finamente molidos, se emplea a veces el esquema

tostación-lixiviación. La cinética de las reacciones correspondientes es relativamente activa. La oxidación de los sulfuros por tostación, debido principalmente a la elevación de la temperatura y su fina granulometría se lleva a cabo con rapidez, de igual modo la lixiviación de la calcina por el método de agitación que se realiza, es ayudada por su fineza de tamaño de partícula.

La tostación es un proceso piro- metalúrgico que tiene lugar generalmente en hornos rotatorios, de piso múltiple ó fluidizantes a temperatura elevada pero debajo del punto de fusión y en contacto con una atmósfera gaseosa controlada. En el caso de los sulfuros, la atmósfera oxidante es el aire, pero junto con óxido de cobre se forma sulfato (tostación sulfatizante) ya que la tuesta oxidante pura, llamada también tuesta a muerte, es difícil de obtener bajo condiciones normales de operación.

3.3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN LA TOSTACION-LIXIVIACION

El mineral calcinado de cobre durante 5 horas a 650° C, es llevado a lixiviación con H_2SO_4 10 g/l, por un tiempo de 5 horas, notándose que el mineral lixivia mayormente en la primera hora y media en las pruebas. Para calcular el consumo de ácido sulfúrico se lleva a cabo una prueba estándar.

Se lleva a cabo pruebas de lixiviación para obtener un pH, tal que este en el rango en que el extractante LIX 612N-LV opera a mayor selectividad del cobre. El pH en el que se mantuvo la lixiviación durante una hora es de 1.35-1.40. Luego se mantiene agitando por media hora más, obteniendo un pH de 1.65, con el cual ya se puede trabajar en la siguiente etapa que es la SX.

La información permitirá definir las curvas de cinética de recuperación, del consumo de ácido y el comportamiento en el tiempo de la concentración de cobre.

Condiciones:

Peso del mineral (gr) = 1579

Dilución L/S = 3/1

H₂SO₄ (g/l) = 8.5

Tabla 13: Cuadro de Tiempo vs. Consumo de H₂SO₄

Tiempo (min)	Consumo de acido (g/l)	Volumen NaOH (ml)	Acidez de solución (g/l)	Adición de acido (g)	H ₂ SO ₄ (ml)
0	-	-	8.5	-	-
5	2.56	1.2	5.94	12.73	6.78
15	0.58	1.6	7.92	2.78	1.54
30	0.08	1.7	8.42	0.38	0.21
50	0.58	1.5	7.43	2.76	1.53
60	0.58	1.6	7.92	2.76	1.53
				21.41	

Fuente: Presente trabajo

Acido no reaccionado:

H₂SO₄ no reacc. = 2.76

Consumo de ácido:

$$\begin{aligned}
 & \text{Consumo de ácido: } 21.41 - 2.76 = \frac{18.65 \text{ gr H}_2\text{SO}_4}{1579 \text{ gr min}} \times \frac{1 \text{ gr min}}{10^{-6} \text{ TM}} \times \frac{1 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4}{10^3 \text{ H}_2\text{SO}_4} \times \frac{11.81 \text{ Kg Ac.}}{\text{TM min}} \\
 & = 11.81 \text{ g Ac/Kg min.}
 \end{aligned}$$

Lixiviación PLS 4.72 g/l Cu,

Condiciones:

Tiempo tostación: 2 h

H₂SO₄ = 10 gr/lit / 9.5

Tiempo lixiviación = 1h con 20 minutos.

RPM= 900

L/S = 3/1=9 lit/3Kg

Granulometría: 100% -120

Fe₂(SO₄)₃= 5gr/lit

Lixiviación PLS 3.94 g/l Cu,

Condiciones:

H₂SO₄ = 10 gr/lit/ 9.2

Tiempo tostación: 2h

S: 6%

Tiempo lixiviación = 1h con 20 minutos.

RPM= 900

L/S = 8 lit/2Kg= 4/1

Granulometría: 100% -120 m

Lixiviación PLS 8.1 g/l Cu,

Condiciones:

Tiempo tostación: 5 horas

S : 2%

H₂SO₄ = 10 gr/lit

Tiempo lixiviación = 2h -5 h.

RPM= 900

L/S = 14 lit /3.5Kg= 4/1

Granulometría: 100% -120 m.

El contenido metálico en el PLS analizado es

de : 8148 mg/l Cu , 6834 mg/l Zn y 2145 mg/l Fe.

Tabla 14: Lixiviación PLS 8.1 g/l Cu.

Tiempo (min)	Conc. Cu (g/l)	Recuperacion (%)
5	4.25	40.48
15	5.70	54.28
30	6.80	64.76
45	7.40	70.48
60	7.80	74.29
85	7.94	75.62
115	8.05	76.67
150	8.10	77.14
180	8.00	76.19
240	7.92	75.43

Fuente: Presente trabajo

Tabla 15: PLS lixiviación 4.72 g/l Cu.

Tiempo (min)	Conc. Cu (g/l)	Recuperacion (%)
5	2.40	22.85
15	3.25	30.95
30	3.78	36.00
50	4.12	39.23
60	4.50	42.85
90	4.72	44.95

Fuente: Presente trabajo

-Cálculo de la concentración aproximada que se obtendrá en un volumen de 2lt(celda electrodeposición), partiendo de una solución desde 8 g/l Cu.(PLS)en un volumen de 14 lt.

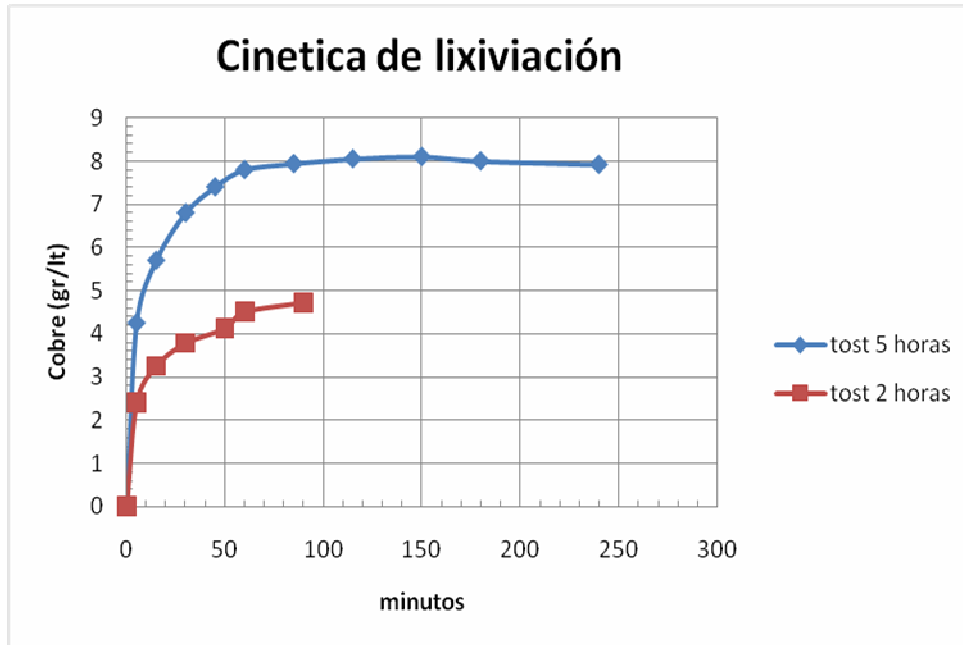
$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$C_1 = (14 \times 8) / 2$$

$C_1 = 56$ considerando que se recupera el 85%.en la SX.El resto del cobre se va en el refino.

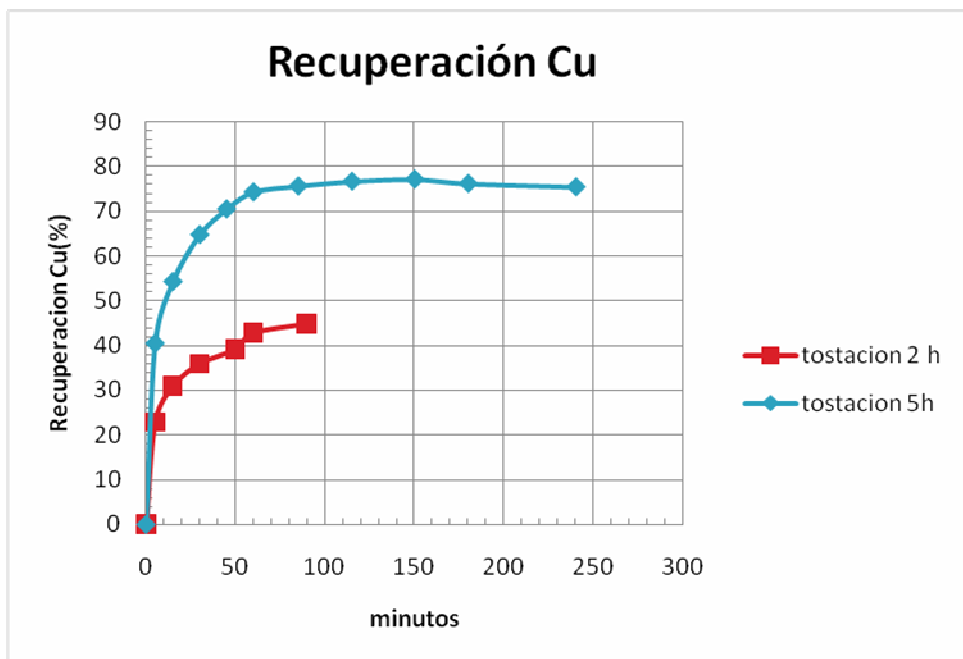
$$C_2 = 47.6 \text{ g/l Cu.}$$

Figura 32: Gráfica de cinética de lixiviación, con las condiciones de lixiviación de la calcina.



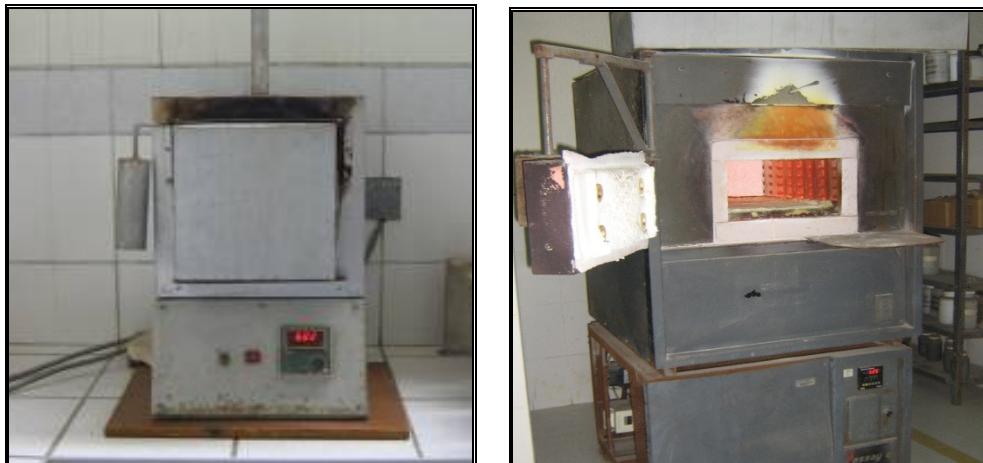
Fuente: Presente trabajo

Figura 33: Gráfica de recuperaciones de cobre, con las condiciones de lixiviación de la calcina.



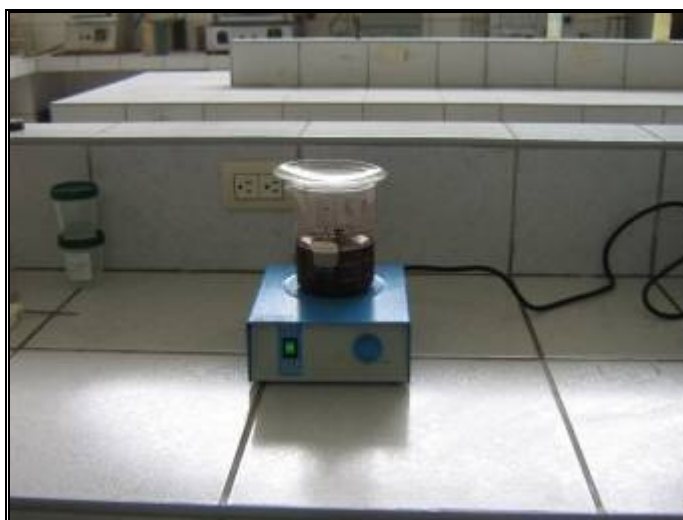
Fuente: Presente trabajo

Figura 34: A la izquierda se aprecia la mufla eléctrica del laboratorio de pirómetalurgia EAP Ing. Metalúrgica - UNMSM. A la derecha mufla eléctrica DFC Ceramics Inc. Del laboratorio de fundición INSPECTORATE SERVICES PERU SAC.



Fuente: Presente trabajo

Figura 35: Lixiviación de calcina de cobre, en agitador magnético en vaso de vidrio de 500 ml.



Fuente: Presente trabajo

Figura 36: Licor de lixiviación (sulfato de cobre) filtrado, al lado de los ripios de calcina.



Fuente: Presente trabajo

Figura 37: Lixiviación de las calcinas de cobre, en tanque de agitación.



Fuente: Presente trabajo

3.4. EXTRACCION POR SOLVENTES

3.4.1. EXTRACTANTE A EMPLEAR

En esta etapa, se emplea la Aldoxima: LIX 612N-LV

Es un extractante diseñado para plantas que requieren una buena selectividad Cu/Fe, y utiliza un modificador de fase que tiene una viscosidad más baja que muchos otros extractantes por lo que aumenta muy poco la viscosidad del orgánico.

Tabla 16: Propiedades LIX 612N-LV COGNIS.

PROPIEDADES FÍSICAS	
Gravedad Específica (25°C)	0.91-0.93
Punto de Fusión	Mayor a 160°F
Solubilidad del complejo de cobre	>30 g/L Cu a 25°C
ESPECIFICACIONES	
Máxima carga de cobre	≥ 5,5 g/L Cu
Isoterma de extracción	≥ 4,65 g/L Cu
Cinética de extracción	≥ 95% (30 s)
Selectividad Cu/Fe	≥ 4000
Separación de fases	≤ 70 seg.
Transferencia de Cu	≥ 2,85 g/L Cu
Cinética de re-extracción (stripping)	≥ 95% (30 s)
Separación de fases en la re-extracción	≤ 80 segundos

Fuente: Cognis Group, 2009

El LIX 612N-LV es el más conveniente debido a que la solución lixiviada típica tiene relativo alto contenido de Hierro y es bastante selectivo al cobre reduciendo el numero de etapas de extracción. Además este extractante opera a un pH por debajo del rango típico (<1.5 pH).

3.4.2. GRÁFICOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES. DIAGRAMAS DE MC CABE THIELE

Las isotermas de extracción y de reextracción se pueden usar para establecer la configuración de etapas de un circuito. Estas representan las condiciones de equilibrio y, de este modo, predicen la mejor extracción y reextracción que se pueden obtener. Por ejemplo, la isoterma de extracción obtenida inicialmente, graficada en la Figura 41 y en donde el orgánico descargado que entra en la última etapa de extracción contiene 2.70 g/l Cu, considerando que los flujos de la solución de lixiviación y de la fase orgánica son iguales. Suponiendo esto, es posible construir una línea de operación, partiendo desde el punto donde el orgánico descargado intercepta el punto del refino final igual a 0.74 g/l Cu y dibujando la línea hacia arriba a la derecha con una pendiente igual a la relación O/A de los flujos (que en este caso es uno) y hasta que intercepte la unión de la vertical, que corresponde a la concentración de cobre de la solución de alimentación, con el OC= 8.12 g/Cu. Luego, se traza una horizontal hasta un poco antes de la isoterma (semirefino igual a 2.60 g/l Cu) y bajando hasta la recta de operación , se crea una de las respectivas “etapas”. Los pasos anteriores se repiten, creando una segunda etapa y completando así un “Diagrama de Mc.Cabe Thiele” de dos etapas. Cada triángulo representa una sola etapa de extracción. En este diagrama, se obtiene un refino de 0.74 g/l Cu y un orgánico cargado de 8.12 g/l Cu en dos etapas de extracción. El inverso de la pendiente de la línea de operación es la razón de flujos orgánico/acuoso. El diagrama de Mc.Cabe-Thiele mostrado en la Figura 41, no alcanza el equilibrio real, sino una primera aproximación, aún así es muy usado. Por ejemplo, si se fuera a agregar una tercera etapa de extracción al diagrama de la Figura 41, podría resultar un diagrama de equilibrio de Mc.Cabe Thiele casi perfecto. De este modo, un diagrama de equilibrio de extracción de tres etapas Mc.Cabe Thiele puede dibujarse, tomando la construcción de dos etapas de Mc.Cabe-Thiele, como se mostró en la Figura 13, y eligiendo como punto desde el cual se dibujará una nueva línea de operación, una

distancia alrededor de 1/2 entre la línea isoterma y la línea del refino. Al realizar esto, y luego se construye un segundo diagrama de dos etapas Mc.Cabe-Thiele, como se describe antes, se puede predecir un refino menor de 0.74 y un orgánico cargado mayor.

Figura 38: Extracción de licor de lixiviación.



Fuente: Presente trabajo

Figura 39: Separación de la fase acuosa cargada (Cu^{2+}) de la fase orgánica. Pera separadora de fases, 500 ml



Fuente: Presente trabajo

Figura 40: Separación de la fase acuosa cargada (Cu^{2+}) de la fase orgánica. Pera separador de fases, 500 ml.



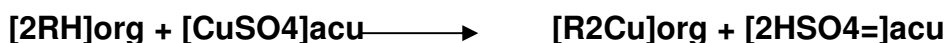
Fuente: Presente trabajo

3.4.3. VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCION POR SOLVENTES:

3.4.3.1 ETAPA DE EXTRACCION

Es llamada así a la recuperación selectiva del Cu^{+2} por medio de la solución orgánica (LIX 612N-LV al 20%, en nuestro caso) empleada desde soluciones acuosas acidas producto de la etapa de lixiviación (PLS al 8.1 g/l Cu en nuestras pruebas).

La reacción que se lleva a cabo es:



Se puede apreciar que los iones de cobre de la fase acuosa son intercambiados con los iones hidrogeno disociados de la fase orgánica de

forma que la fase acuosa empobrecida en cobre llamada refinato, se vuelve cada vez mas ácida.

-Las variables de operación en la etapa de extracción son:

A. Concentración del LIX 612 N-LV

La variable de concentración del LIX 612 en el diluyente en nuestro caso kerosene puede ser considerada como la variable más importante ya que esta en relación con el ratio de extracción del cobre. Al tener una concentración dada y un pH del PLS la capacidad máxima tiende a un límite. En nuestro caso la concentración más empleada fue de 20% de LIX 612.

B. pH de la solución acuosa

Puede ser considerada como la segunda variable en importancia en la SX. La experiencia ha demostrado que a menor acidez, es decir mayor pH mayor será la transferencia o extracción de cobre. El LIX 612 puede trabajar en rangos de pH considerables desde 1.2 a 2. El óptimo empleado fue de 1.65.

C. Relación de volúmenes de fase orgánica a volumen de fase acuosa O/A

La relación entre el volumen o flujo de solución acuosa y el volumen o flujo de solución orgánica en el mezclador tiene una incidencia notable en la extracción y esta en relación directa. La relación O/A la cual se selecciona para operar y obtener una adecuada recuperación de cobre es la línea de operación. Partimos en las pruebas de una O/A igual a 1/1.

D. Capacidad máxima de carga de cobre del extractante

Puede calcularse de forma aproximada sabiendo la capacidad máxima teórica del extractante, para nuestro caso el LIX 612N-LV es 5.5 g/l Cu al 10%. Entonces al 20% sería de 11 g/l Cu. Todo esto para una relación v/v O/A= 1.

E. Tiempo de mezclado

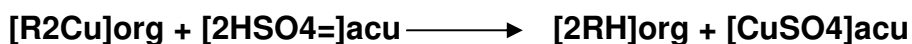
El tiempo adecuado para mezclado para alcanzar aproximadamente un 90% de eficiencia o algo más dependiendo del caso, es de 3 minutos. El tiempo empleado de mezclado para alcanzar o próximo al equilibrio es mayor a 3 minutos en nuestro caso empleamos de 5-6 minutos.

F. Tiempo de separación de fases.

El tiempo de retención en el separador de fases o pera separadora a nivel laboratorio, es también de consideración, ya que con un adecuado tiempo se logrará separar totalmente las fases, evitando de esta forma los atrapamientos de orgánico y acuoso. En la industria este fluctúa en más de 6 minutos llegando a más de 15 minutos. Empleamos en las pruebas alrededor de 4-5 minutos.

3.4.3.2. ETAPA DE REEXTRACCION

El orgánico cargado (OC) conseguido en la etapa de extracción se contacta con el electrolito (spent) que retorna de electroobtención a SX. Debido a la alta acidez del electrolito (150-185 gpl H_2SO_4), se produce la reacción inversa, es decir, el cobre de la fase orgánica es transferido a la fase acuosa. De las etapas de stripping se obtienen 2 soluciones: un orgánico descargado (OD), es enviado a las etapas de extracción para iniciar un nuevo ciclo y un electrolito cargado (avance), de alta pureza que es enviado a electroobtención para depositar el cobre extraído. La reacción de reextracción ó stripping es:



-Considerando todo esto, las variables de operación y sus rangos a conservar son:

1. Relación O/A en la pera separadora de fases o mezcladores.

La relación en volumen o flujo O/A, de solución acuosa electrolítica y el volumen de solución orgánica tiene gran incidencia en la reextracción. En nuestro caso se va a trabajar con una relación O/A alrededor de 3/1.

2. Contenido de H_2SO_4 en la solución de reextracción.

La electrodeposición esta en combinación con la extracción por solventes, con lo cual se requiere una concentración relativamente alta de ácido libre para poder descargar el orgánico en la etapa de reextracción, lo cual restringe el rango operacional de concentraciones en la práctica en los rangos de 150-190 de ácido libre en el electrolito circulante. La solución de stripping o de reextracción la que empleamos esta alrededor de 180-185 g/l ácido libre.

3. Contenido de cobre en la solución de reextracción

La solución de stripping típica esta de acuerdo al circuito de SX/EW a emplear, considerando que la solución que obtenemos en nuestras pruebas semibatch están en más de 27 g/l de cobre, alrededor de este valor esta nuestro contenido de cobre en la solución de stripping.

4. Temperatura del electrolito

La temperatura en la reextracción a nivel industrial esta en el rango de 25 a 40 grados dependiendo del circuito SX/EW diseñado y del extractante a emplear ya que temperaturas mayores a 45 °C, los extractantes tienden a degradarse. Para nuestros fines de laboratorio hemos empleado la temperatura ambiente. En EW Una de las pruebas fue realizada a 40°C.

5. Tiempo de mezclado

El tiempo de mezclado esta en alrededor de más de 2 minutos y no más de 5 minutos en los mezcladores industriales, en nuestro caso se requirió tiempos de 3 minutos como máximo.

6. Tiempo de Separación de fases.

El tiempo empleado en la separación de fases a nivel industrial esta en más de 6 minutos, debido a que con tiempos de retención adecuados se obtendrá la total separación de fases, evitando de esta manera los atrapamientos de orgánico y acuoso. A nuestra escala de trabajo empleamos alrededor de 5 minutos.

3.5. ACONDICIONAMIENTO PARA PRODUCIR UN OD QUE SEA REPRESENTATIVO

Para poder simular un circuito continuo de dos etapas de extracción y dos de reextracción o dos de extracción y una de reextracción según sea el caso. Primero se lleva a cabo la obtención del OD típico en cada caso correspondiente, el cual entra como OD para cálculo de balance de masa en la extracción y en la reextracción y en la construcción de los diagramas de McCabe Thiele. De este modo poder a partir de pruebas semibatch simular aproximadamente un circuito continuo.

En un circuito con dos etapas de extracción y dos etapas de reextracción se procede de la siguiente manera:

Se prepara una solución orgánica al 20% en v/v% de LIX 612N-LV en un diluyente adecuado (kerosene) y luego se contacta vigorosamente una vez por 3 minutos en una pera separadora con el PLS obtenido de 8.1 g/l Cu a una razón O/A=1.

Después que las fases se han separado, el cobre cargado en la fase orgánica se contacta 3 veces por alrededor de un minuto en cada contacto, con solución fresca de reextracción que en nuestro caso es de 27 g/l Cu y 185 g/l de H₂SO₄, (representa la solución típica de stripping y es equivalente al spent que sale de la celda EW). también en una relación de fases O/A= 1, del cual resulta en una solución orgánica que es bastante próxima al OD que se obtiene en una operación en circuito continuo, que tiene 2 etapas de reextracción. El OD obtenido en este caso fue de 2.7 g/l Cu.

Si fueran dos extracciones y una reextracción se procede de manera similar pero cambiando la solución típica de stripping por 36 g/l Cu. o el equivalente en cobre que entra a la celda EW. En este caso se obtuvo un OD de 2.90 g/l Cu. Todo esto para valores de ED y EC entre 27 y 36 g/l Cu.

Esta solución fresca de orgánico descargado (OD) obtenida y la solución de lixiviación (PLS) se ponen en equilibrio en varias razones de fases V_A/V_O por 5 minutos en una pera separadora de fases. Luego de la separación de fases, las capas de orgánico y acuoso respectivos son filtradas o separadas cuidadosamente en la pera respectiva.

Analizamos el cobre en el acuoso y por balance de masa determinamos el cobre en el orgánico. Los datos por ejemplo se muestran en la tabla 17. y son graficados como se muestran en la figura 41 y en forma similar en los otros casos.

3.5.1. PARAMETROS INICIALES EMPLEADOS EN LA SX

-Se trabajo inicialmente con los siguientes parámetros:

PLS=8.1g/l Cu CC LIX 612N-LV = 20% OD= 2.70 g/l Cu pH=1.4

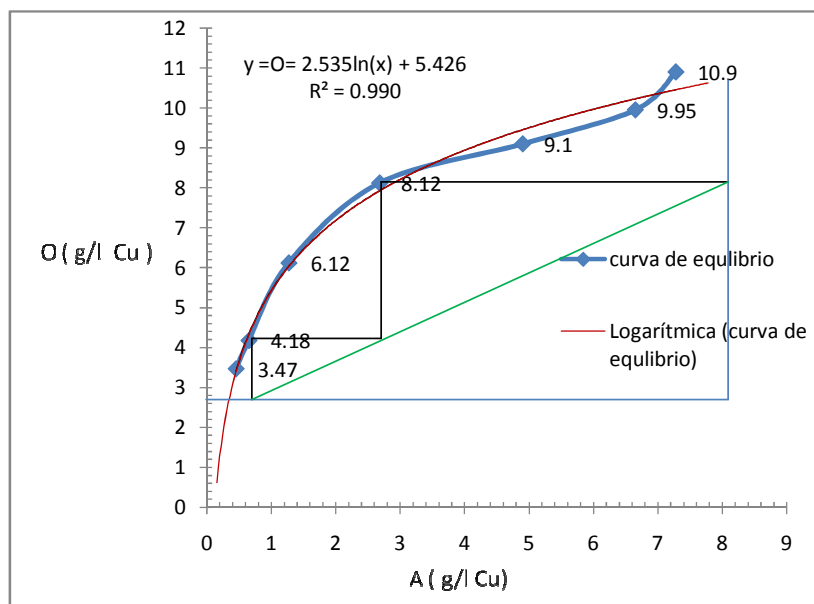
Tabla 17: Data de la curva de equilibrio inicial

O/A	O	A
10 / 1	3.47	0.45
5/1	4.18	0.65
2/1	6.12	1.27
1/1	8.12	2.68
1/2	9.10	4.90
1 /5	9.95	6.65
1/10	10.9	7.28

$$O = (PLS - A)(A/O) + OD$$

Fuente: Presente trabajo

Figura 41: Gráfico de Mc.Cabe Thiele, con línea de operación O=1/1.Condiciones Iniciales.



Fuente: Presente trabajo

$$\text{Recup} = \frac{8.1 - 0.74}{8.1} = 90.86 \% \quad O/A = \frac{8.1 - 0.74}{8.12 - 2.7} = 1.3$$

3.5.2. EFECTO DE VARIACIÓN DEL pH.

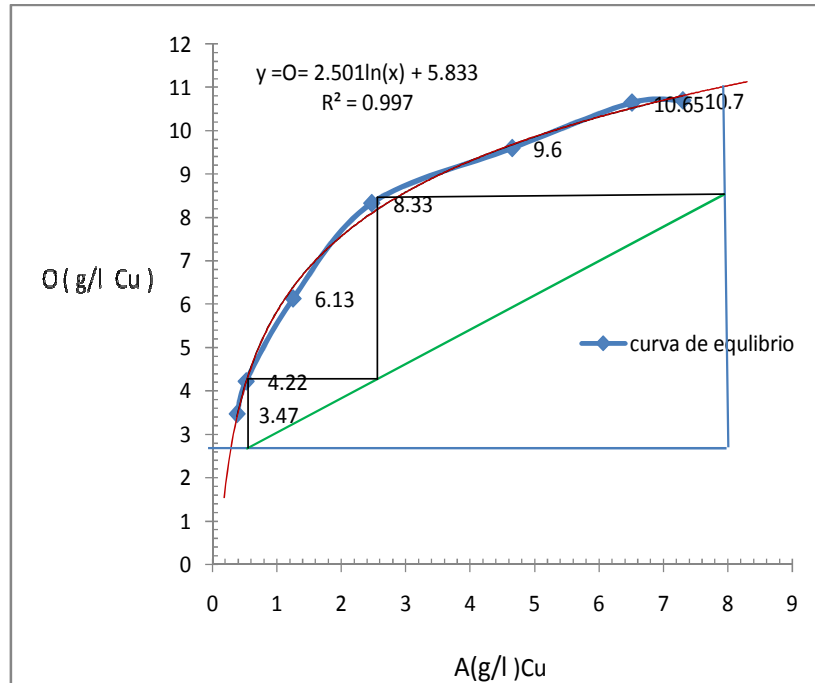
PLS=8.1g/l Cu CC LIX 612N-LV=20% pH= 1.65 OD= 2.70 g/l Cu

Tabla 18: Data de curva de equilibrio variando pH.

O/A	O	A
10/1	3.47	0.38
5/1	4.22	0.52
2/1	6.13	1.25
1/1	8.33	2.47
1/2	9.60	4.65
1/5	10.65	6.51
1/10	10.70	7.30

Fuente: Presente trabajo

Figura 42: Gráfico Mc.Cabe Thiele, con línea de operación $O/A=1$.Variando el pH.



Fuente: Presente trabajo

$$\text{Recup} = \frac{8.1-0.55}{8.1} = 93.21 \% \quad O/A = \frac{8.1- 0.55}{8.40-2.7} = 1.30$$

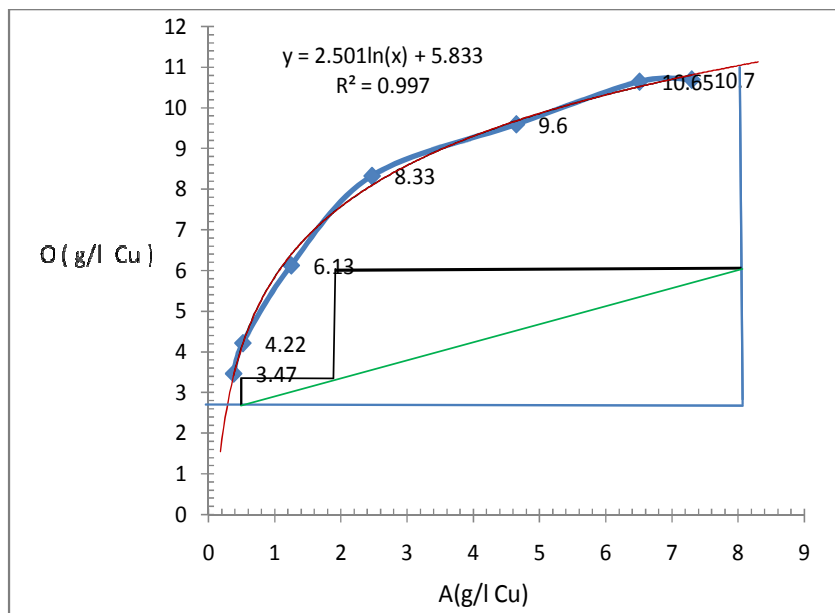
Por balance de masa se obtiene el contenido de cobre en el orgánico de acuerdo a la relación:

$$O = (PLS-A) (A/O) + OD$$

3.5.3. EFECTO DE VARIACIÓN DE LA LÍNEA DE OPERACIÓN

En base a las condiciones dadas en el gráfico anterior, (figura 42) se hace variar solo la línea de operación de $O/A=1$ a $O/A= 2$, manteniendo constantes las demás variables (pH, concentración de orgánico, alimento) es decir manteniendo las condiciones de la data de la tabla N° 18.Obteniendo los resultados mostrados en el siguiente gráfico:

Figura 43: Gráfico Mc Cabe Thiele con línea de operación O/A= 2 / 1



Fuente: Presente trabajo

$$\text{Recup} = \frac{8.1-0.41}{8.1} = 94.94 \% \quad \text{O/A} = \frac{8.1-0.41}{6.1-2.7} = 2.26$$

En base a las mejores condiciones de recuperación obtenidas en la extracción (94.94% recuperación con pH=1.65 y relación en volumen O/A= 2) se obtiene luego la reextracción con dos etapas simuladas.

3.5.4. REEXTRACCIÓN CON DOS ETAPAS SIMULADAS VALORES

ENTRE 27 Y 36 g/l Cu.

Condiciones:

PLS=8.1 g/l Cu

CC LIX 612N-LV=20%

OD= 2.70 g/l Cu

H2SO4=185g/l

O/A =3/1

EC=36 g/l Cu

ED=27g/l Cu

Desde un PLS inicial de 8.1 g/l, luego mediante recargas cíclicas se purificó y llevo en la SX hasta una concentración de EC aproximadamente 36 g/l Cu y luego esta concentración no debe bajar de ED con 27 g/l Cu en la EW,

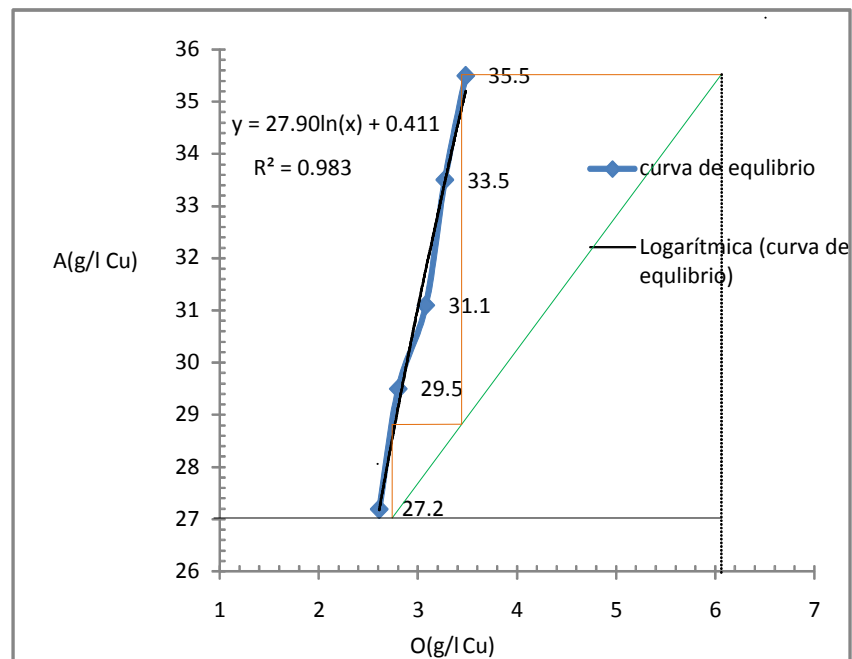
para poder simular mediante balances con toda la data obtenida, el flowsheet general dado en la figura 48.

Tabla 19: Reextracción con dos etapas valores entre 27 y 36 g/l Cu

A/O	A	O
10/1	27.2	2.61
5/1	29.5	2.80
2/1	31.5	3.08
1/1	33.5	3.27
1/2	35.5	3.48

Fuente: Presente trabajo

Figura 44: Diagrama de McCabe-Thiele con 2 Etapas de reextracción valores entre 27 y 36 g/l Cu.



Fuente: Presente trabajo

Con el orgánico cargado de la E1, en el cual se obtuvo un contenido de cobre de 6.10 gr. Cu por litro de orgánico, se le hace pasar la solución del spent gastado con 27.5 g/l de cobre y 185 g/l de H₂SO₄. Se ponen en

contacto esta solución del stripping con las relaciones en volumen O/A indicadas de la tabla 19(valores extremos, interpolando los demás). Un método aproximado para determinar los contenidos de cobre en orgánico es agitar por 7 minutos una solución de ácido sulfúrico con contenido de ácido de 250 g/l, la cual es llevada a analizar por absorción atómica o por espectrofotómetro.

Se obtiene de acuerdo al gráfico de McCabe Thiele (figura 44) una transferencia neta de cobre:

$(6.10-2.70) / 20=3.4/20=0.17\text{g/l Cu por V/V\% de LIX 612N-LV.}$

Tabla 20: Con una etapa reextracción valores entre 27 y 36 g/l Cu.

O/A	A	O
3/1	37.20	2.70
1/1	30.65	2.45
1/2	28.87	2.36

Fuente: Presente trabajo

OC = 6.10 g/l Cu OD=2.90 g/l Cu
ED= 27 g/l Cu EC=36 g/l Cu
H₂SO₄= 185 g/l

Donde:

OC: orgánico cargado

O/A: relación en volumen orgánico a acuoso.

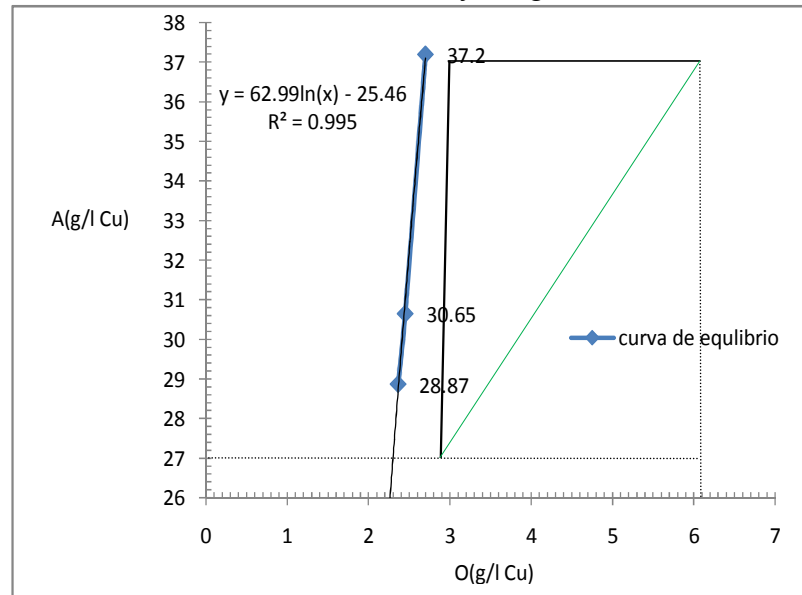
OD: orgánico descargado

ED: electrolito descargado

EC: electrolito cargado

El orgánico y el acuoso de la tabla N° 20 esta expresado en g/l de cobre. El acuoso se calcula de acuerdo a la relación: $A = (OC-OD) (O/A) + ED$

Figura 45: Diagrama de Mc Cabe Thiele con 1 Etapa de reextracción.
Valores entre 27 y 36 g/l Cu.



Fuente: Presente Trabajo.

Se obtiene de acuerdo al gráfico práctico de Mc Cabe Thiele de una etapa de reextracción una transferencia neta de cobre: $(6.10-2.90)/20 = 3.2/20 = 0.16$ g/l Cu. por V/V% de LIX 612N-LV.

3.5.5. CON DOS ETAPAS REEXTRACCION VALORES ENTRE 36 Y 46 g/l Cu.

CC LIX 612 al 20%

PLS = 8.1g/l Cu

Tabla 21: Con dos etapas reextracción valores entre 36 y 46 g/l Cu.

O/A	A	O
9/1	46.5	4.2
5/1	45.1	3.8
3/1	42.3	3.3
1/1	38.1	3.1
1/2	36.9	3.0

Fuente: Presente trabajo

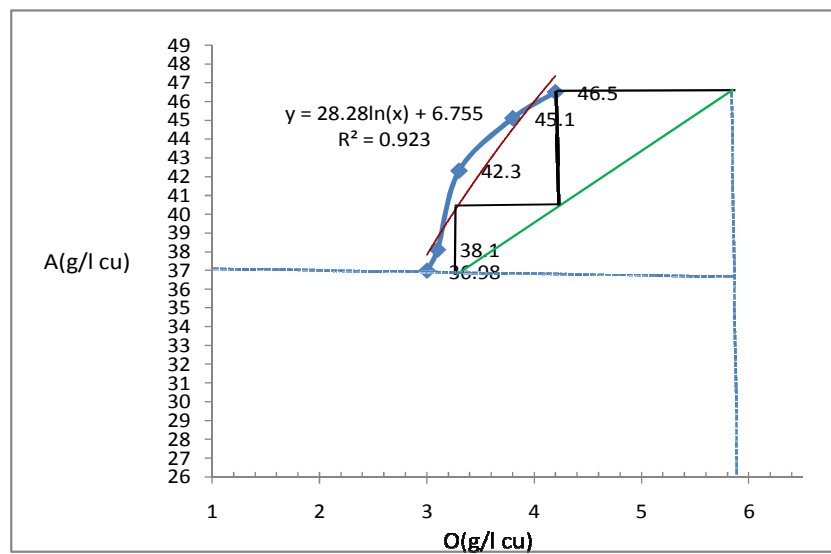
OC = 5.90 g/l Cu OD=3.20 g/l Cu

ED = 36.9 g/l Cu EC=46.5 g/l Cu

H₂SO₄=185 g/l

$$A = (OC-OD) (O/A) + ED$$

Figura 46: Diagrama de Mc Cabe Thiele con 2 Etapas de reextracción.
Valores entre 36 y 46 g/l Cu.



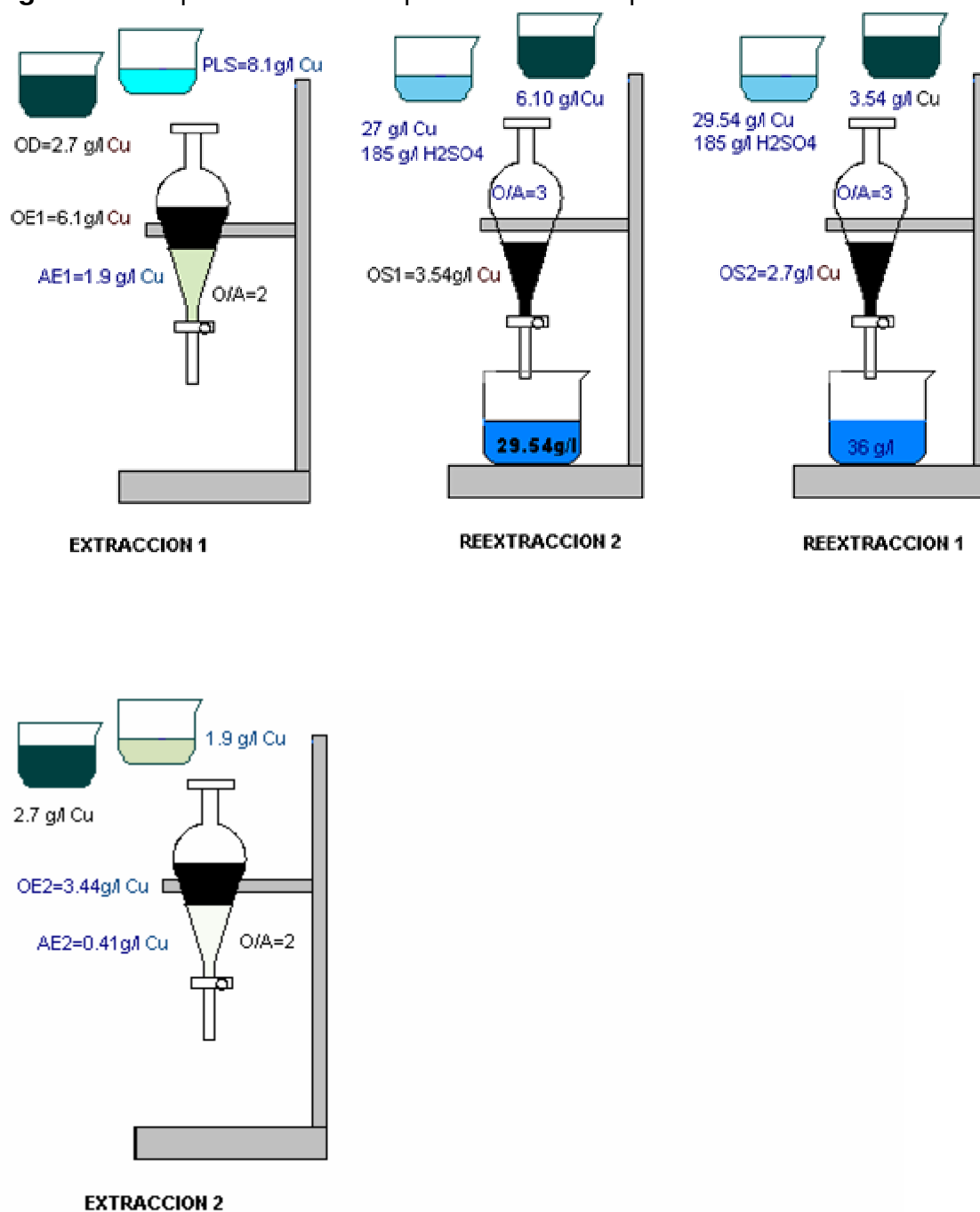
Fuente: Presente trabajo.

Se obtiene de acuerdo al gráfico de Mc Cabe Thiele una transferencia neta de cobre:

$(5.90-3.20) / 20 = 2.7/20 = 0.135$ g /l Cu por V/V% de LIX 612. Considerando que la recuperación anteriormente (en el caso óptimo) en la extracción es similar, se obtiene una relación O/A en v/v de reextracción:

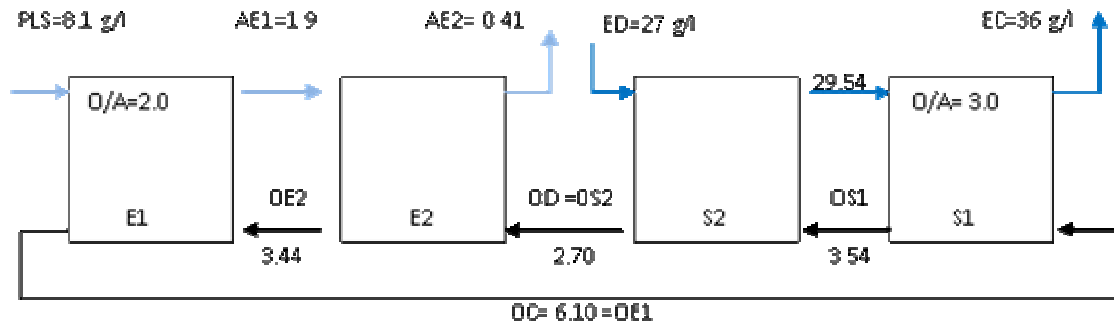
$$O/A = \frac{46.5 - 36.98}{5.9 - 3.2} = 3.52$$

Figura 47: Esquema General experimental en las pruebas SX.



En la figura N° 47 se observa el esquema general de las pruebas semibatch a nivel laboratorio y cuyo balance general se aprecia en la figura N° 48. El PLS, las fases acuosas y orgánicas están expresadas en g/l de cobre.

Figura 48: Flowsheet SX valores entre 27 y 36 g/l Cu.



Fuente: Presente trabajo

Cálculos y balance de masa en el circuito simulado:

AE1 y AE2, OD son determinados experimentalmente para la aproximación práctica con las pruebas semibatch a nivel laboratorio, de McCabe Thiele y de acuerdo a las figuras 43 y 44; para poder simular en forma aproximada un circuito continuo.

Luego:

$$\frac{1.9 - 0.41}{2} = 0.74$$

$$\mathbf{OE2} = 2.70 + 0.74 = 3.44$$

$$\frac{8.1 - 0.41}{2} = 3.84$$

$$3.84 + 2.7 = 6.54 = \mathbf{OC}, \text{ calculado con } O/A=2, OC=6.10 \text{ con } O/A \text{ ajustado a } 2.26$$

$$(36-27) \times \frac{1}{3} = 3.0$$

OS1 es Determinado del diagrama de McCabe Thiele de reextracción

$$(3.54-2.70) 3.0 = 2.54$$

$$27+2.54=29.54$$

$$(29.54-27) \times \frac{1}{3} = 0.85$$

$$OS2= 3.54-0.85= 2.7=OD$$

3.5.6. CARGAS CICLICAS EN EXTRACCION-REEXTRACCION

Para poder obtener un electrolito cargado (EC) de una ley considerable de cobre y poder emplearlo en la electrodeposición de cobre, debe cargarse cada vez más la ley en cada pasada cíclica en pruebas de extracción-reextracción semibatch.

Ejm: El electrolito inicial de despojo o de stripping, que contiene 0 g/lit de cobre y 185 g/lit de H₂SO₄ es pasado por el orgánico descargado (OD) preparado anteriormente y que contiene en equilibrio aproximadamente 2.70 g/lit de cobre. Se ponen en contacto en relación en volúmenes O/A= 3/1. Luego se obtiene el acuoso SP-A con una ley de 11.79 g/l de cobre y un contenido de H₂SO₄ teórico en equilibrio de 134.16g/l y el experimental, medido con solución valorada de NaOH cuyo resultado da de 140.5 g/l de H₂SO₄.Luego con esta solución SP-A se continúa cargando consecutivamente las soluciones acuosas de acuerdo a las siguientes tablas:

Tabla 22: EC final (35.91 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas en la SX.

PLS =3.94 g/l Cu		H ₂ SO ₄ gastado a reponer(g/l)	H ₂ SO ₄ en electrolito(g/l)	H ₂ SO ₄ Medido (g/l)
muestra	Cu (g/l)			
SP-A	11.79	11.79x1.54x2.8=50.84	185-50.84=134.16	140.5
SP-B	19.66	7.87x1.54x2.8=33.94	185-33.94=151.06	149.8
SP-C	27.86	8.2x1.54x2.8=35.35	185-35.35=149.65	146.5
SP-D	35.91	8.05x 1.54x2.8=34.71	185-34.71=150.29	149.2

Fuente: Presente trabajo

Tabla 23: EC final (36.73 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas en la SX.

PLS=4.72 g/l Cu		H2SO4 gastado a reponer(g/l Cu)	H2SO4 en electrolito (g/l)	H2SO4 Medido
muestra	Cu(g/l)			
SP-A1	9.09	$9.1 \times 1.54 \times 2.8 = 39.24$	$185 - 39.24 = 145.76$	142.8
SP-B2	17.74	$8.64 \times 1.54 \times 2.8 = 37.26$	$185 - 37.26 = 147.74$	148.5
SP-C3	27.78	$10.04 \times 1.54 \times 2.8 = 43.29$	$185 - 43.29 = 141.70$	145.0
SP-D4	36.73	$8.95 \times 1.54 \times 2.8 = 38.59$	$185 - 38.59 = 146.41$	144.5

Fuente: Presente trabajo

Tabla 24: Electrolito cargado final (46.7 g/l Cu) obtenido por cargas cíclicas en la SX.

PLS=8.1 g/l Cu		H2SO4 gastado a reponer (g/l Cu)	H2SO4 en electrolito(g/l)	H2SO4 Medido
muestra	Cu (g/l)			
SP-0	0.0	0.0	$185 - 0.0 = 185.0$	184.3
SP-1	17.30	$17.30 \times 1.54 \times 2.8 = 74.6$	$185 - 74.60 = 110.4$	115.5
SP-2	28.1	$10.8 \times 1.54 \times 2.8 = 46.57$	$185 - 46.57 = 138.43$	139.5
SP-3	37.10	$9 \times 1.54 \times 2.8 = 38.80$	$185 - 38.80 = 146.2$	151.2
SP-4	46.70	$9.6 \times 1.54 \times 2.8 = 41.40$	$185 - 41.40 = 143.60$	140.6

Fuente: Presente trabajo

3.6. MATERIAL Y MÉTODO EN LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

3.6.1 EQUIPOS DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO.

Un rectificador de corriente CA/ CC fue usado para obtener la configuración de una celda de tres electrodos para los ensayos electroquímicos.

A. FUENTE CORRIENTE CONTINÚA.- La fuente de CC es un rectificador de voltaje variable. Con una tensión de entrada de 220 V, 60 Hz, monofásico.

Tensión de salida: 5 VDC a 20 VDC

Corriente de salida: 15 amperios

Potencia Máxima: 50 Watts

Eficiencia: 90%

Con amperímetro y voltímetro analógico.

B. CUBA ELECTROLÍTICA: La celda electrolítica utilizada en las pruebas es una cuba de plástico acrílico (Acrilnitrilo-butadieno-estireno), con una capacidad de 2000 ml. Se han dispuesto dos barras “bus” de cobre para la colocación de los electrodos (2 ánodos y 1 cátodo) con sus respectivos terminales de conexión.

La alimentación del electrolito “pregnant” es alimentado a la celda por un agujero a un lado de la cuba por encima del nivel del electrolítico. El “Spent” es desalojado es por rebose en un compartimiento contiguo a la cuba electrolítica.

C. MULTIMETRO: El monitoreo y lectura de la corriente impresa y del voltaje de celda es medido por un multímetro digital automático / manual de 29 rangos **Radioshack**, puede medir voltajes CC y CA hasta de 600 Voltios, corriente CC y CA de 10 Amperios, resistencia hasta 40 MΩ.

D. ELECTRODOS DE ELECTROOBTENCION. (ANODO – CATODO)

ANODO.- Aleación Plomo-Estaño

Composición química: Contenido de impurezas en acorde a la norma NF-C90550.

Tabla 25: Composición química del ánodo Pb-Sn.

<i>Elemento</i>	<i>%</i>	<i>Elemento</i>	<i>%</i>
<i>Pb</i>	<i>92.5 – 93.5</i>	<i>Fe</i>	<i>0.02</i>
<i>Sn</i>	<i>6.5 – 7.5</i>	<i>S</i>	<i>0.001</i>
<i>Ag</i>	<i>0.005</i>	<i>Al</i>	<i>0.001</i>
<i>Bi</i>	<i>0.01</i>	<i>Cd</i>	<i>0.002</i>
<i>As</i>	<i>0.01</i>	<i>Zn</i>	<i>0.001</i>
<i>Sb</i>	<i>0.05</i>	<i>P</i>	<i>0.001</i>
<i>Cu</i>	<i>0.05</i>		

Fuente: TRAEI S.A. Comercial S.A.C
Fabricante AMPERE INDUSTRIE, Francia.

CATODO.- Acero inoxidable austenítico AISI 316 L (*DIN: X2CrNiMo17-12-2*).

Tabla 26: Composición química del cátodo de acero AISI 316L.

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
<i>C</i>	≤ 0.03
<i>Si</i>	≤ 1.00
<i>Mn</i>	≤ 2.00
<i>P</i>	≤ 0.045
<i>S</i>	≤ 0.015
<i>Cr</i>	16.5 – 18.5
<i>Mo</i>	2.00 – 2.50
<i>Ni</i>	10.00 – 13.00

Fuente: Polimetales

Dimensiones: en las pruebas de electro deposición de cobre se emplearon cátodos de dos medidas: 50 mm x 100 mm y 150 mm x 120 mm.

3.6.2. SOLUCIÓN ELECTROLITO CARGADO (EC)

Para las pruebas de electrodeposición de cobre, se empleo como electrolito los acuosos cargados del “stripping” de las etapas de extracción por solventes.

Con una concentración final de 36 g/l Cu y 160 g/l H₂SO₄.y otra de más de 46 g/l Cu y alrededor de 160 g/l H₂SO₄.

El contenido de impurezas de acuerdo a absorción atómica de Fe, Zn es de 345 mg/l y 679 mg/l respectivamente. Según el ICP se obtuvo Fe igual a 297mg/l y Zn de 542 mg/l.

Tabla 27: Concentración del electrolito usado, tipo de ensayo AAS, muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, reporte de análisis H&F, Lab. H&F SAC.

Muestra	Elementos			
	Cu g/l	Fe mg/l	Zn mg/l	H ₂ SO ₄ g/l
SP- F ₁ (stripping final)	36.589	345	679	160
SP- F ₂ (stripping final)	46.70	-	-	-

Fuente: Presente trabajo

Tabla 28: Reporte de análisis químico, tipo de ensayo ICP-multielementos, muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, Lab. C.H. Plenge & Cia. S.A.

Muestra	Código	Ag ppm	Al ppm	As ppm	Au ppm	Ba ppm	Bi ppm	Ca ppm	Cd ppm
SP-F	13839	<1	8	66	<1	<1	<1	71	8

Muestra	Código	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	K ppm	Mg ppm	Mn ppm	Mo ppm	Zn ppm
SP-F	13839	2	1	>10,000	297	22	59	16	<1	542

Fuente: Presente trabajo

3.6.2.1. REACTIVOS.

Los reactivos utilizados en la electrodeposición son básicamente acondicionadores del electrolito tales como:

Sulfato de Cobalto al 0.1 % en el electrolito, para evitar la migración de sulfato de plomo en el cátodo.

Guartec para afinar el grano y la textura del cobre electroobtenido.

3.7. DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE ELECTROOBTENCION DE COBRE.

Las pruebas de electro obtención de cobre esta divida en dos partes, la primera parte consistió en identificar las variables óptimas de electro deposición (óptimos) tales como voltaje de celda, densidad de corriente, eficiencia de corriente, temperatura, concentración de electrolito, concentración de acido sulfúrico, temperatura, tipo de ánodo mas adecuado. La segunda parte corresponde a la electro obtención del cobre propiamente dicha para lo cual se utilizo un electrolito con un contenido de cobre de 36 g/l. y otro con contenido de 46 g/l Cu aproximadamente.

3.7.1. MEDICIONES ELECTROQUIMICAS

3.7.1.1. MEDICION DEL VOLTAJE DE ELECTROOBTENCION VS. DENSIDAD DE CORRIENTE.

Con el propósito de determinar el voltaje de celda y densidad de corriente óptimos de electro obtención de cobre se procedió a aplicar diferentes valores de voltaje y corriente en la celda electrolítica. Según la Ley de Ohm, el voltaje es directamente proporcional a la corriente, por lo tanto la corriente se incrementara con el voltaje. Los datos experimentales del voltaje y amperaje obtenidos en la prueba fueron ploteados en el respectivo gráfico, (densidad de corriente vs. voltaje de operación). Si interpolamos los valores de la tabla 29. Para un voltaje de celda igual 2.1 Voltios (teórico) haciendo los respectivos cálculos la densidad de corriente seria igual 198.64 Amp/m² lo cual es experimentalmente coherente. Por tanto se aplicara dicha densidad de corriente en las pruebas definitivas de electro obtención de cobre.

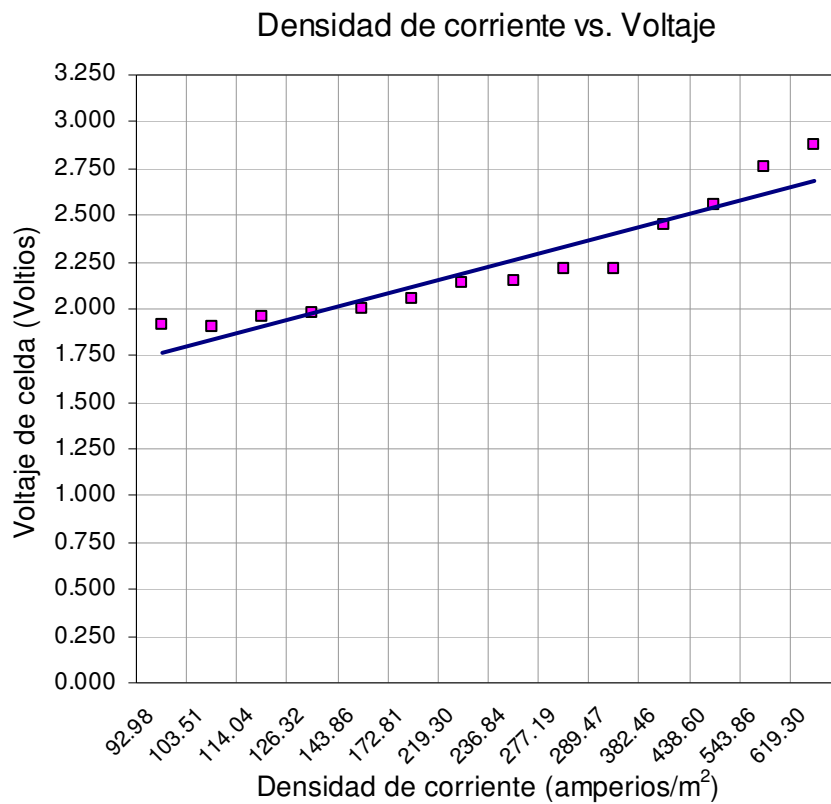
Tabla 29: Valores del Voltaje de celda vs. Densidad de corriente.

Voltaje de Celda (V)	1.910	1.905	1.960	1.982	2.000	2.050	2.140
Densidad de corriente (amp/m ²)	92.98	103.51	114.04	126.32	143.86	172.81	219.30

Voltaje de Celda (V)	2.150	2.210	2.210	2.450	2.550	2.760	2.880
Densidad de corriente (amp/m ²)	236.84	277.19	289.47	382.46	438.46	543.86	619.30

Fuente: Presente trabajo

Figura 49: Gráfica Densidad de corriente vs. Voltaje, durante las Las pruebas a diferentes densidades de corriente. $V = f(D_c)$.



Fuente: Presente trabajo

3.7.1.2. MEDICION DEL VOLTAJE DE CELDA VS. DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS.

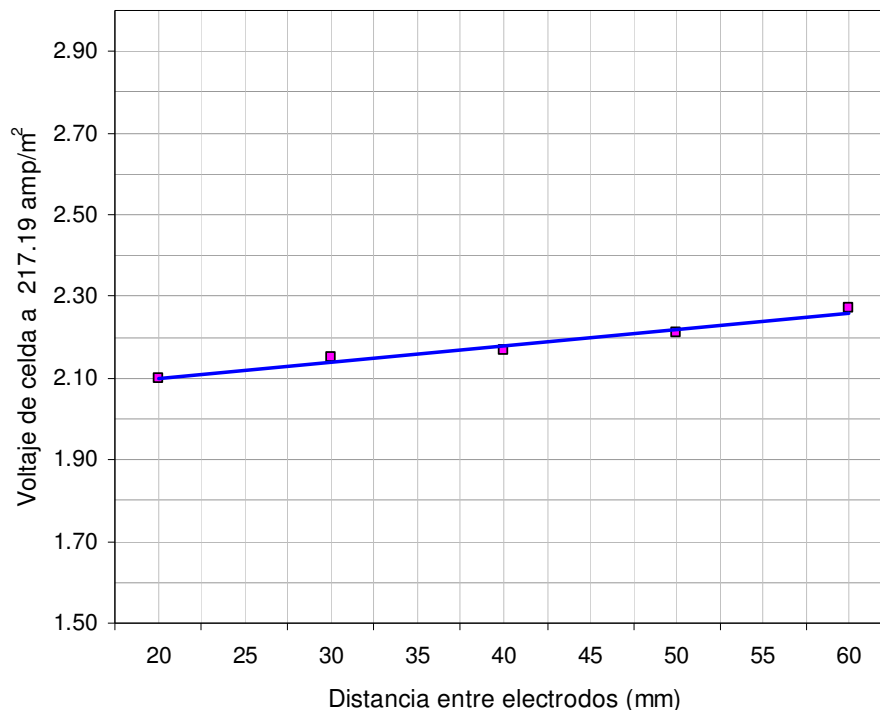
Otra prueba consistió en medir el voltaje de celda respecto a la distancia entre los electrodos (ánodo-cátodo). Durante estas pruebas se variaron las distancias de los electrodos ánodo y catodo de tal manera que se mantuvo una densidad de corriente constante de 217.19 amp/m^2 . A cada distancia se observó un incremento del voltaje de celda. Sin embargo en todas las pruebas la calidad del cobre catódico fueron buenas, por lo tanto permitió reducir la distancia entre los electrodos en la celda a un voltaje igual 2.1 Voltios.

Tabla 30: Datos del voltaje de celda vs. Distancia entre electrodos
A una densidad de corriente constante igual a 217.19 amp/m^2 .

Distancia entre Electrodos (mm)	Voltaje de Celda (Voltios)
20	2.10
30	2.15
40	2.17
50	2.21
60	2.27

Fuente: Presente trabajo

Figura 50: Gráfica del voltaje de celda vs. Distancia entre electrodos
A una densidad de corriente constante igual a 217.19 amp/m².



Fuente: Presente trabajo

3.7.1.3. MEDICION DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE VS. DENSIDAD DE CORRIENTE.

Para determinar la eficiencia de corriente (% EC) optima respecto a las Densidades de Corriente. Se efectuaron diferentes electroobteniciones de cobre a diferentes Densidades de Corriente.

Se pudo observar que la eficiencia de corriente llega a un máximo de 137% a una densidad de corriente igual 274 Amp/m². A mayor densidad de corriente la eficiencia decrece. Las eficiencias de corriente mayores al 100% Puede explicarse a sobrepotenciales que están actuando favorablemente en la electroobtención del cobre.

Peso electroobtenido teórico (m_F):

$$m_F = \frac{I \times t \times P.A}{96,500 n}$$

Cte. De Faraday (F): 96,500 C.mol⁻¹

Eficiencia de corriente (%EC)

$$\% EC = \frac{m_R}{m_F} \times 100$$

m_R : peso electroobtenido real

Tabla 31: Cuadro de pesos electroobtenido teóricos y reales.

m_F Peso EW teórico (g)	m_R Peso EW real (g)	% EC Eficiencia de corriente (g)
0.36	0.38	104.33
0.44	0.52	117.07
0.52	0.64	124.21
0.57	0.78	137.19
0.65	0.82	127.03

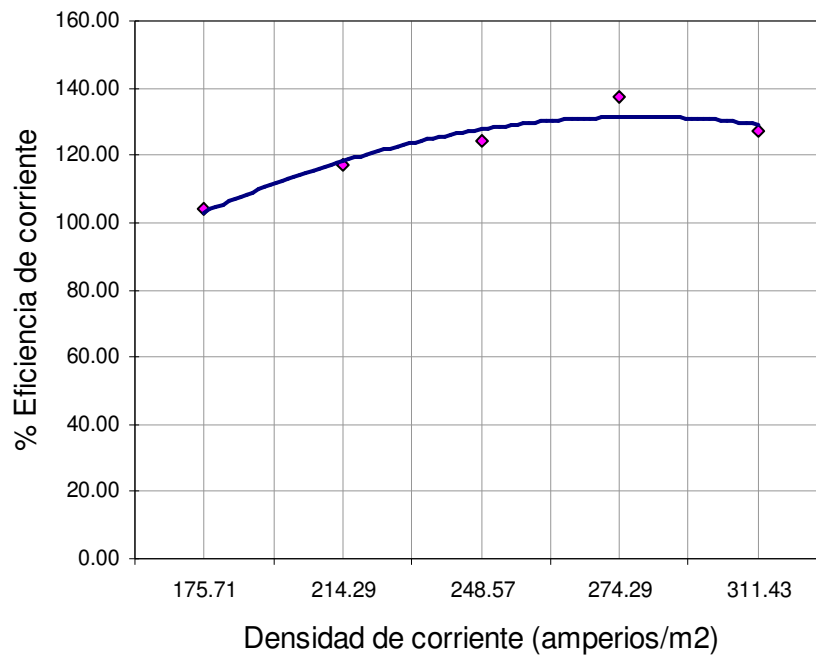
Fuente: Presente trabajo

Tabla 32: Eficiencia de corriente (Eff) vs. Densidad de corriente (Dc).

Dc Densidad de corriente Amp/m ²	%EC Eficiencia de corriente
175.71	104.33
214.29	117.07
248.57	124.21
274.29	137.19
311.43	127.03

Fuente: Presente trabajo

Figura 51: Gráfica Densidad de corriente vs. Eficiencia de corriente a un Voltaje de celda promedio 2.32 voltios.



Fuente: Presente trabajo

3.7. 2. PRUEBA DE ELECTROOBTENCION DE COBRE

Prueba N° 1:

Contenido de cobre (Cu^{2+}) en el electrolito: 36 g/l Cu, medido:(36.7) g/l

Contenido de ácido sulfúrico (H_2SO_4): 160 g/l

Temperatura: ambiente

Peso de cátodo inicial= 11.42 g.

Área catódica (A_c): $44.10 \text{ cm}^2 = 4.41 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

Intensidad de corriente (I): 0.95 Amperios

Por tanto la densidad de corriente aplicada es:

$$D_c = I / A_c$$

$$D_c = 215.42 \text{ Amp/m}^2$$

V fuente = 2.03 voltios

Tiempo de electroobtención (t):

t = 4 horas = 14,400 seg.

COSECHA DE LÁMINA DE COBRE.

W cátodo cargado: 16.24 g

Peso de Cobre Electroobtención: 4.82 g.

De la lamina de cobre catódico se obtuvo la muestra CATH 1, dicha muestra fue enviada al laboratorio Plenge para su respectivo análisis químico.

Prueba N° 2:

Contenido de cobre (Cu^{2+}) en el electrolito: 46 g/l Cu, medido: 46.7 g/l Cu

Contenido de ácido sulfúrico (H_2SO_4): 160 g/l

Temperatura: 40 °C

Peso de cátodo inicial = 12.00 g.

Área catódica (A_c): $4.45 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

Intensidad de corriente (I): 0.95 Amperios

Por tanto la densidad de corriente aplicada es:

$D_c = I / A_c$

$D_c = 215.42 \text{ Amp/m}^2$

V fuente = 2.03 voltios

Tiempo de electroobtención (t):

t = 4 horas = 14,400 seg.

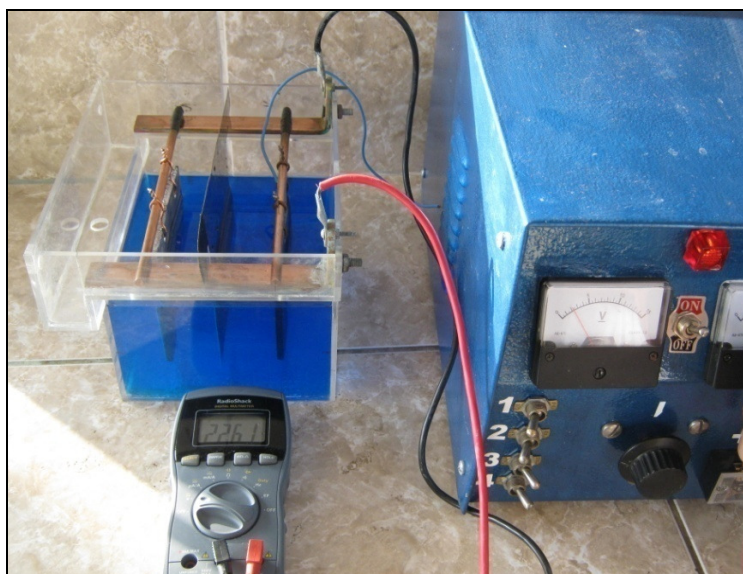
COSECHA DE LÁMINA DE COBRE.

W cátodo cargado: 16.94 g

Peso de Cobre Electroobtenido: 4.94 g.

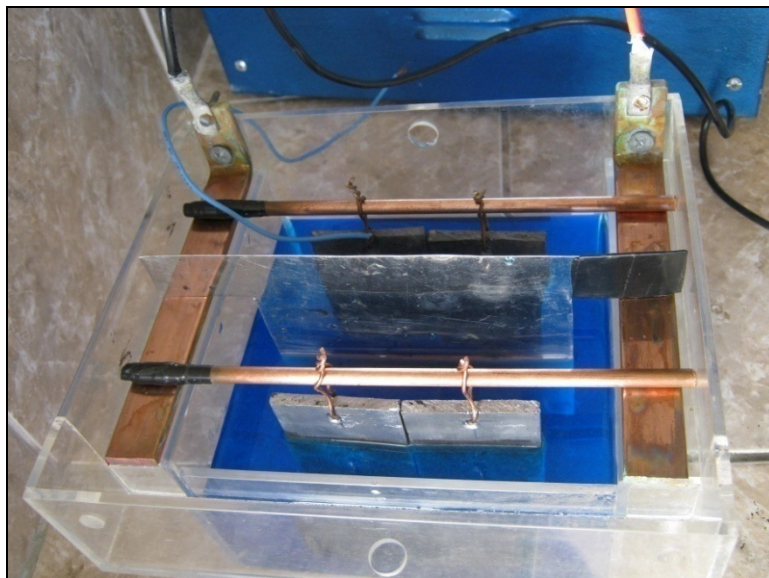
De la lamina de cobre catódico se obtuvo la muestra CAT 2, dicha muestra fue enviada al laboratorio C. H. Plenge & Cía. Para su respectivo análisis químico.

Figura 52: Elementos del sistema electrolítico, fuente de Corriente continua, celda, multímetro.



Fuente: Presente trabajo

Figura 53: Vista superior de la celda de electroobtención de cobre, 2 ánodos de Pb-Sn y 1 cátodo de acero AISI 316L.



Fuente: Presente trabajo

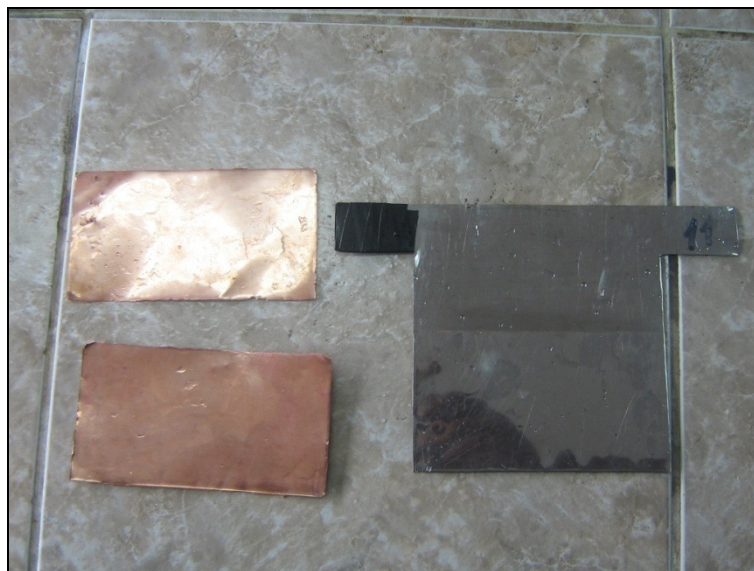
Figura 54: cosecha de cobre electro obtenido en cátodo de acero AISI 316L.



Fuente: Presente trabajo

Figura 55: Lámina de cobre desplazado del cátodo de acero inoxidable

AISI 316L.



Fuente: Presente trabajo

Figura 56: Reactivos acondicionadores del electrolito, Guartec y sulfato de cobalto.



Fuente: Presente trabajo

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CALIDAD DEL COBRE ELECTROOBTENIDO.

Caracterización del cobre catódico producido en la electroobtención (EW) en las pruebas definitivas, se tomo como referencia la norma ASTM B115 para la cual la muestra fue sometida a los ensayos de ICP, Espectrofometria de Emisión Atómica, Metalografía é inspección visual.

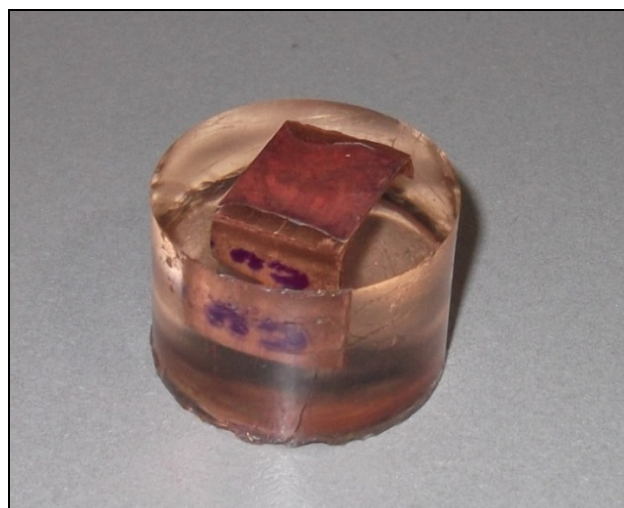
Obteniendo los siguientes resultados:

4.2. ANÁLISIS MÉTALOGRAFICO.- fue realizado en el laboratorio de microscopia de la EAP. Ingeniería Metalurgia UNMS. El análisis de la probeta de cobre catódico (Electrowon) de la muestra CAT-1

El estudio de la microestructura del cobre se llevo a cabo con la ayuda de la metalografía. Como es de conocimiento la metalografía identifica y reconoce las fases presentes, tamaño promedio de grano, forma de grano.

Por tratarse de un cobre electrolítico (99.9% pureza) se observa la presencia de una fase continua. Sin embrago se puede evidenciar granos característicos que son estudiados de acuerdo a la clasificación de Fisher.

Figura 57: Probeta de la muestra CAT-1, atacada con cloruro férrico al 3%.



Fuente: Presente trabajo

Figura 58: Microestructura a 200 X de la muestra de

Cobre metálico CAT-1.



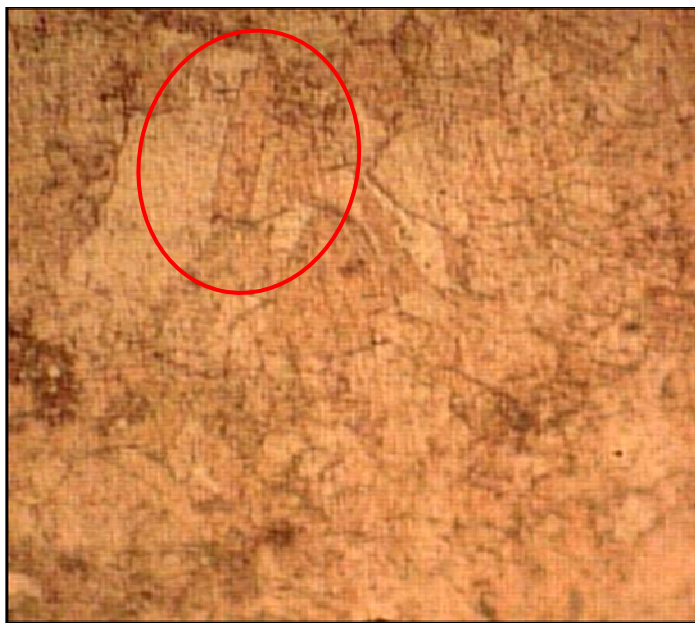
Fuente: Presente trabajo

Según la clasificación de Fisher, la morfología de los granos presentes en la microestructura corresponde al depósito tipo BR (basis reproduction structure o estructura que reproduce la base). Los cristales de este tipo de depósito crecen manteniendo la estructura, capa por capa, dando lugar a cristales con caras regulares. Usualmente se van agrandando en extensión lateral a medida que el depósito crece. La rugosidad superficial aumenta con el tiempo. El depósito es coherente, pero puede presentar porosidades cerradas o abiertas esto podría explicar los contenidos de Pb y Fe por encima de los límites.

Formación de depósitos tipo BR se forman en condiciones de alta difusión y baja densidad de corriente, de manera que cada adátomo encuentra siempre el sitio más cercano vacante en la superficie. (Fisher H, 1969).

Figura 59: Microestructura a 500 X de la muestra de

Cobre metálico CAT-1.



Fuente: Presente trabajo

4.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se tomó una muestra del cobre electroobtenido (CAT-1), la cual fue remitida al Laboratorio de difracción de rayos X, de la Facultad de Ciencias Físicas UNMSM. Para efectuar las pruebas de difracción de rayos X correspondientes con la finalidad de caracterizar la calidad del cobre electroobtenido y comprobar de presencia de especies cristalinas extrañas.

INFORMACIÓN EXPERIMENTAL:

Condiciones de la medición:

- El análisis se realizó en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS.
- Se empleó un tubo de Cu, cuya longitud de onda corresponde a $K_{\alpha 1}$ -Cu es

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}.$$

- Rango Angular de análisis (2θ):

Inicio: 10°

Final: 100°

Paso: 0.04

- Generador de rayos X:

Voltaje de salida del tubo= 40KV.

Corriente de salida del tubo= 40 mA.

CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA ANALIZADA:

Se analizo una lamina metálica de dimensiones 2.5 cm x 2.5 cm, codificada como “lamina metálica” (CAT-1).

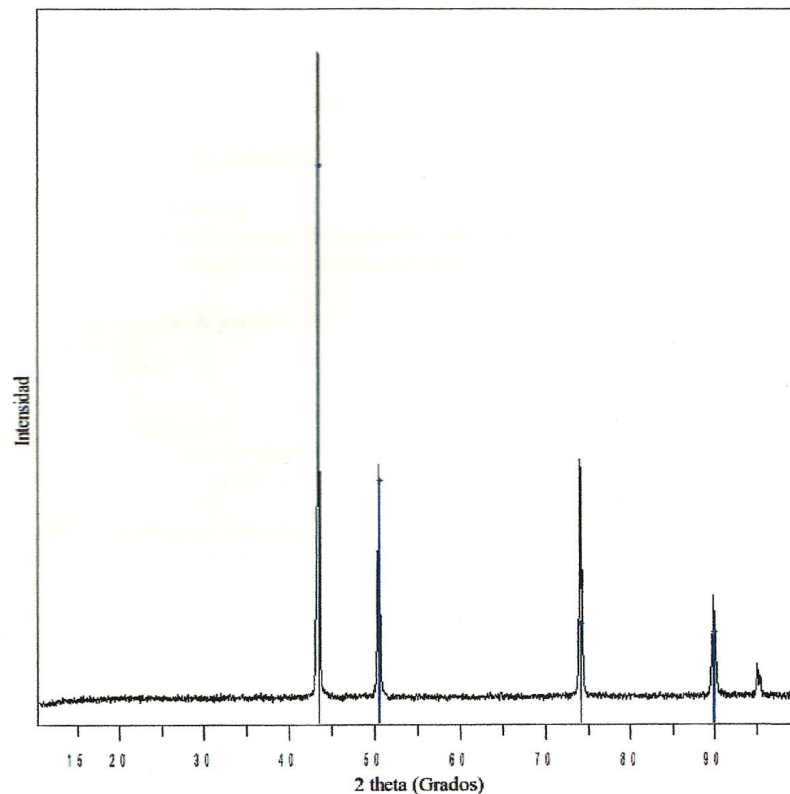
ANÁLISIS

Al realizar la comparación del difractograma de la muestra, codificada como “lamina metálica”, con los difractogramas de la base de datos ICDD-2007 se determino la presencia de la siguiente fase:

Tabla 33: Datos del análisis por difracción de rayos X de la muestra “Lámina metálica” (CAT-1).

JCPDS-ICDD	Nombre	Formula Química	Descripción
89-2838	Copper	Cu	Cobre

Figura 60: Difractograma de rayos X de la muestra de cobre CAT-1 (lamina de cobre).



Fuente: Presente trabajo

La electroobtención es particularmente interesante en el proceso de producción de cobre, ya que prácticamente todo el cobre de uso industrial requiere de grado de pureza establecido por los estándares del cobre electrolítico. El cátodo “grado A” contiene más de 99.99 % Cu.

4.4. ANÁLISIS QUÍMICO DEL COBRE ELECTROOBTENIDO.

Dos muestras de cobre electroobtenido (CAT-1) y (CAT-2) fueron analizados por el método ICP, en el laboratorio C. H. Plenge & CIA S.A. Este método de análisis de multielementos tiene la virtud de reportar las trazas de los elementos indeseables presentes en el cobre electroobtenido.

Los resultados reportados de los análisis han sido comparados respecto a la norma ASTM B115-91 Grado 1.

Tabla 34: Cuadro comparativo de la muestra de cobre CAT-1 respecto a la norma ASTM B115 – 91.

Elementos Químicos	Máximo por elemento (ppm)	Análisis químico de la muestra CAT-1 (ppm)
Se	2	< 5
Te	2	< 5
Bi	2	< 5
Cr	-	2
Mn	-	< 1
Sb	4	< 5
Cd	-	< 2
As	5	< 5
P	-	< 1
Pb	5	41
S	15	71
Sn	5	< 5
Ni	10	3
Fe	10	39
Si	-	-
Zn	-	271
Co	-	1
Ag	25	3
Cu (%)	Por diferencia (calculado)	99.954

Fuente: Presente trabajo

Tabla 35: Cuadro comparativo de la muestra CAT-2 respecto a la norma ASTM B115 - 91.

Elementos Químicos	Máximo por elemento (ppm)	Análisis químico de la muestra CAT-2 (ppm)
Se	2	< 5
Te	2	< 5
Bi	2	< 5
Cr	-	< 1
Mn	-	< 1
Sb	4	< 5
Cd	-	< 2
As	5	< 5
P	-	< 1
Pb	5	66
S	15	71
Sn	5	2
Ni	10	< 2
Fe	10	33
Si	-	-
Zn	-	104
Co	-	< 1
Ag	25	< 1
Cu (%)	Por diferencia (calculado)	99.969

Fuente: Presente trabajo

Como puede apreciarse en los cuadros 34 y 35, en la prueba de electrodeposición N° 2, en términos generales se obtuvo mejores resultados en la calidad de cobre electro depositado. Pero el contenido de Plomo subió de 41 a 66 ppm. Esto puede interpretare por el desprendimiento de PbO del ánodo a mayor temperatura.

El contenido de hierro (Fe) disminuyo de 39 a 33 ppm, pero aun esta por encima de la Norma. Bajo las condiciones de electrodeposición en la prueba N° 2 (a 40°C) El elemento que disminuyo drásticamente fue el zinc (Zn) de 217 a 104 ppm aun así esta por encima de la norma. Sin embargo el

contenido de azufre (S) sigue siendo alto respecto a la norma ASTM B115-91 este elemento en particular es perjudicial para la calidad del cobre y le resta propiedades de conductor eléctrico.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Las plantas SX cuentan con un número de posibilidades para aumentar la recuperación de cobre, sin variar la producción, las que se encuentran en el manejo de sus parámetros operacionales, tales como:
 - concentración de extractante.
 - Razones O/A externas.
 - pH del PLS.
 - Ácido en el Electrolito Pobre.

- Se pueden analizar los parámetros operacionales en forma aproximada a partir de pruebas semibatch, para tener mejor recuperación de cobre en circuitos simples de LIX/SX/EW. En este estudio se evaluaron los parámetros de variación de pH; razones en volumen O/A ó la pendiente de operación.

- En este trabajo se planteó y evaluó poder purificar una solución lixiviada de cobre a partir de calcina, para luego concentrarla y electrodepositarla a fin obtener un óptimo cátodo (lámina) de cobre. El estudio trata sobre aplicar modificaciones a los parámetros antes señalados para subir la recuperación del cobre, logrando un aumento desde 90.86% (con línea de operación O/A=1, pH=1.4), a 94.94%(línea de operación O/A=2/1,pH=1.65) ambas a una concentración de orgánico igual a 20%. Empleando para ello el LIX612N-LV de baja viscosidad y gran selectividad.

- Se obtuvo algunos arrastres de impurezas en la solución purificada y concentrada final (electrolito cargado=EC), el Zn estuvo en 542 ppm, debido a que en las recargas cíclicas (más de 4) para concentrar, aumentaba un poco cada vez el Zn (arrastre físico) desde la extracción. Una mejora para esto sería dar un mayor tiempo de separación de fases o postdecantación mayor a 4 minutos, que fue la que empleamos en promedio. También en esto tuvo que ver el Zn, que en el PLS estaba en alrededor de 6 g/l. El Fe solo presentó arrastre en el EC de 297 ppm.

- Las transferencias netas de cobre aproximadas y simuladas son en el caso óptimo de la extracción y con dos etapas de reextracción (valores EW entre 27 y 36) de 0.17g/l Cu por cada v/v % de LIX612 y en el caso de una sola reextracción de 0.16 g/l Cu por cada v/v% de LIX 612. Para el caso de valores de EW entre 36 y 46, considerando las mismas extracciones que los casos anteriores se obtiene una transferencia neta de 0.13 g/l Cu por cada v/v% de LIX612.
- Según los resultados obtenidos en las pruebas de electrodeposición realizadas a nivel laboratorio, se ha comprobado que si es viable la producción de un cobre electroobtenido de 99.97% de pureza a partir de un PLS de una calcina de cobre con alto contenido de Zn y Fe.
- Los procesos empleados en las pruebas de recuperación del cobre fino a nivel laboratorio de Tostación-Lixiviación-Extracción por Solvente y Electrodeposición es una alternativa viable frente a los procesos convencionales de Flotación-Fundición-Electro refinación. Sin embargo de acuerdo a los resultados obtenidos de la muestra de cobre electroobtenido a nivel laboratorio, su calidad no llega a alcanzar al del cobre según la norma ASTM B115-91. Se obtuvo una pureza en el CAT-1(partiendo de 36 g/l Cu de EC), de 96.95% de Cu. En el caso del CAT-2(partiendo de 46 g/l Cu de EC) de 99.97%. Considerando las limitaciones que se tuvieron durante las pruebas, es un resultado aceptable.
- Recuperaciones de cobre a través de la tostación, lixiviación y la SX-EW fueron de 75%, 94% y más de 98% de eficiencia de corriente respectivamente, resultando una recuperación aproximada total de todos los procesos de 70%, con lo cual se ve la posibilidad de escalar industrialmente el proceso

CAPITULO 6: BIBLIOGRAFIA

- Arana Murriel Jaime / Joe Pezo Sánchez “Curso de Hidrometalurgia de Oro y Cobre” Universidad Nacional de Ingeniería, 2003
- Avendaño V. Carlos, Aspectos Teóricos de Procesos LX-SX-EW, 1996.
- Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.
- Fisher H, "The Nucleation Dependent Growth Layer- A Structure Element Electrocrystallization", 1969.
- Guzmán, Maribel, Hidrometalurgia del Cobre, 2009.
- Hernández P. Marcelo, Control de Hierro en el circuito de extracción por solventes para la Sociedad Contractual Minera el Abra, 2007.
- Henkel, Control de Procesos en Plantas de extracción Por Solventes, 1998.
- Kordosky Gary, Copper Solvent Extraction for Concentrate Leach Solutions, Cognis Corporation, 2008
- Kordosky, Gary A; Hans Steger, Patent US2004/0103756A1, 2004.
- MCT Redbook, Reactivos de Extracción por Solventes y sus Aplicaciones, by Cognis Group, 2008.
- Mantell C.L. “INGENIERIA ELECTROQUIMICA” 1980
- MinPeru, Balance de Minería del Perú 2010, 2011.
- Posadas Dionisio, Introducción a la Electroquímica, 1980.
- Pourbaix M. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions” Pergamon Press, New York. USA, 1974
- Navarro et al, Uso de un modelo químico de SX en la obtención matemática de diagramas de McCabe Thiele, 2005.
- Nicol. M.J “Electrowining and Electrefining of Metals”; .2006.
- TECSUP, Curso “Hidrometalurgia, Procesos Químicos y Metalúrgicos”, 2000.
- Tantalean, Guillermo, “Introducción a la Metalurgia”, 1990.
- Vargas Cristian, Curso de Capacitación Plantas de Electroobtención, USACH, 2006.

- Zvanaka Senzeni Msindo, "An Investigation of the Electrowinning of Copper with dimensionally Stable Titanium anodes and conventional lead alloy anodes", 2009.

ANEXO I

RESULTADOS ANALISIS QUIMICOS (ABSORCION ATOMICA / ESPECTROFOTOMETRIA/VOLUMETRIA)

TOSTACION/LIXIVIACION

Código	% Cu	Zn %	Fe%	S%
cabeza	4,27	3.86	22.72	>15
Calcina 1	4.48	4.17	24.92	2.14

Código	mg/l Cu	mg/l Zn	mg/l Fe
L2	8148	6834	2145

Fuente de análisis: Inspectorate Services

Código	g/l Cu	Código	g/l Cu
L1-5h	4.25	L1-2h	2.40
L2-5h	5.70	L2-2h	3.25
L3-5h	6.80	L3-2h	3.78
L4-5h	7.40	L4-2h	4.12
L6-5h	7.80	L5-2h	4.50
L7-5h	7.94	L6-2h	4.72
L8-5h	8.05		
L9-5h	8.10		
L10-5h	7.92		

Fuente de análisis: Espectrofotómetro EAP Ing. Metalurgia/Inspectorate Services

EXTRACCION

Código	g/l Cu	Código	g/l Cu
E1-1.4	0.45	E1-1.65	0.38
E2-1.4	0.65	E2-1.65	0.52
E3-1.4	1.27	E3-1.65	1.25
E4-1.4	2.68	E4-1.65	2.47

Código	g/l Cu	Código	g/l Cu
E5-1.4	4.90	E5-1.65	4.65
E6-1.4	6.65	E6-1.65	6.51
E7-1.4	7.28	E7-1.65	7.30
E1-R	2.60	E 1/1- 1	2.60
E2-R	0.74	E 1/1- 2	0.55
		E 2/1-1	1.9
		E 2/1-1	0.41

Fuente de análisis: Inspectorate Services /H&F Laboratorio

REEXTRACCION 36-27

Código	g/l Cu
S36-1/10	2.61
S36-2/1	3.48
S36-OD	2.70
S36-1/1	2.45
S36-1/2	2.36

REEXTRACCION 46-36

Código	g/l Cu	Código	g/l Cu
S46-9/1	4.2	S46-OD	3.20
S46-5/1	3.8		
S46-3/1	3.3		
S46-1/1	3.1		
S46-1/2	3.0		

Fuentes de análisis: Inspectorate Services /H&F Laboratorio

CARGAS CICLICAS

Muestra	Cu (g/l)	Muestra	Cu(g/l)	Muestra	Cu (g/l)
SP-1	17.30	SP-A1	9.09	SP-A	11.79
SP-2	28.1	SP-B2	17.74	SP-B	19.66
SP-3	37.10	SP-C3	27.78	SP-C	27.86
SP-4	46.70	SP-D4	36.73	SP-D	35.91

Fuente de análisis: H&F Laboratorio/Espectrofotómetro

ELECTROOBTENCION

- Concentración del electrolito usado, tipo de ensayo AAS, muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, reporte de análisis H&F, Lab. H&F SAC.

Muestra	Elementos			
	Cu g/l	Fe mg/l	Zn mg/l	H ₂ SO ₄ g/l
SP- F ₁ (stripping final)	36.589	345	679	160
SP- F ₂ (stripping final)	46.70	-	-	-

Fuente de análisis: H&F Laboratorio

-Reporte de análisis químico, tipo de ensayo ICP-multielementos, muestra acuoso cargado (stripping), Código SP-F, Lab. C.H. Plenge & Cia. S.A.

Muestra	Código	Ag ppm	Al ppm	As ppm	Au ppm	Ba ppm	Bi ppm	Ca ppm	Cd ppm
SP-F	13839	<1	8	66	<1	<1	<1	71	8

Muestra	Código	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	K ppm	Mg ppm	Mn ppm	Mo ppm	Zn ppm
SP-F	13839	2	1	>10,000	297	22	59	16	<1	542

Fuente de análisis: Lab. C.H. Plenge & Cia. S.A.

Análisis de muestra CAT-1

Muestra	Código	Ag ppm	As ppm	Bi ppm	Cd ppm	Co ppm	Fe ppm	Cr ppm	Mn ppm	Ni ppm
CAT-1	14322	3	<5	<5	<2	1	39	2	<1	3

Muestra	Código	P ppm	Pb ppm	S ppm	Se ppm	Sb ppm	Te ppm	Zn ppm
CAT-1	14322	<1	41	71	<5	<1	<5	271

Fuente de análisis: Lab. C.H. Plenge & Cia. S.A.

Análisis de muestra CAT-2

Muestra	Código	Ag ppm	As ppm	Bi ppm	Cd ppm	Co ppm	Fe ppm	Cr ppm	Mn ppm	Ni ppm
CAT-2	15048	<1	<5	<5	<2	<1	33	<1	<1	<2

Muestra	Código	P ppm	Pb ppm	S ppm	Se ppm	Sb ppm	Te ppm	Zn ppm
CAT-2	15048	<1	66	71	<5	<5	<5	104

Fuente de análisis: Lab. C.H. Plenge & Cia. S.A.

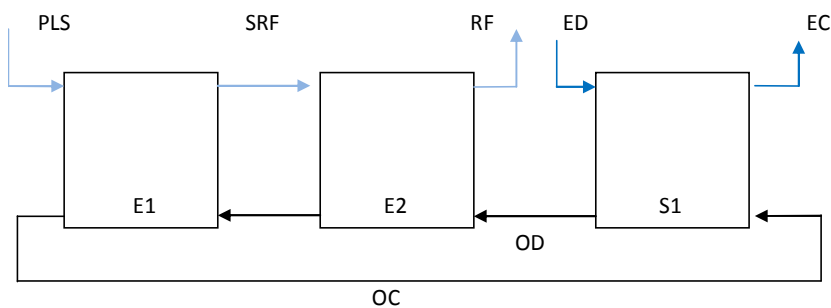
ANEXO II

CONFIGURACIONES DE PLANTAS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DEL COBRE

Una variedad de configuraciones de circuitos son empleados entre ellas:

2EX1S

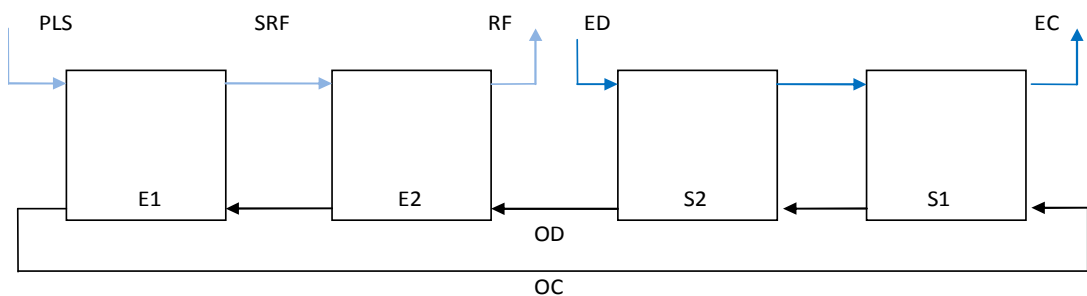
El circuito usual para plantas con lixiviación en pilas.



2EX2S

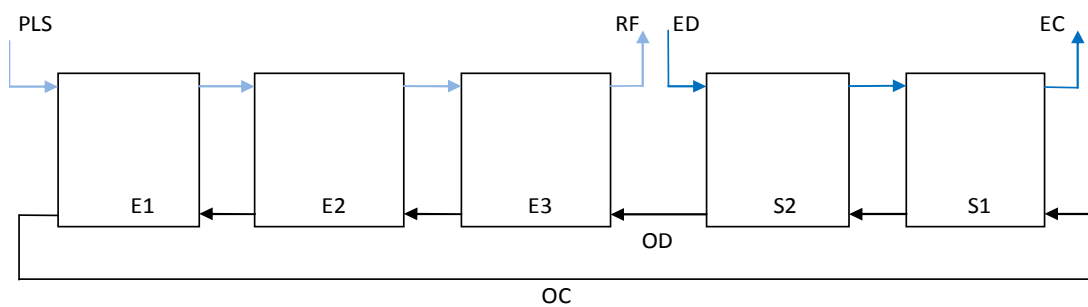
Usado cuando el tenor de cobre esta alrededor de 7-10 g/l Cu ó el pH del PLS es algo menos ó cerca de 1.2. La decisión de usar una segunda etapa de reextracción es influenciada por la vida del proyecto y la sensibilidad del circuito para el tenor de el refinato.

Las plantas de lixiviación por agitación por ejemplo son sensibles a las perdidas de cobre en un sangrado del refinato o en el licor lavado usado en la etapa de separación sólido-liquido.



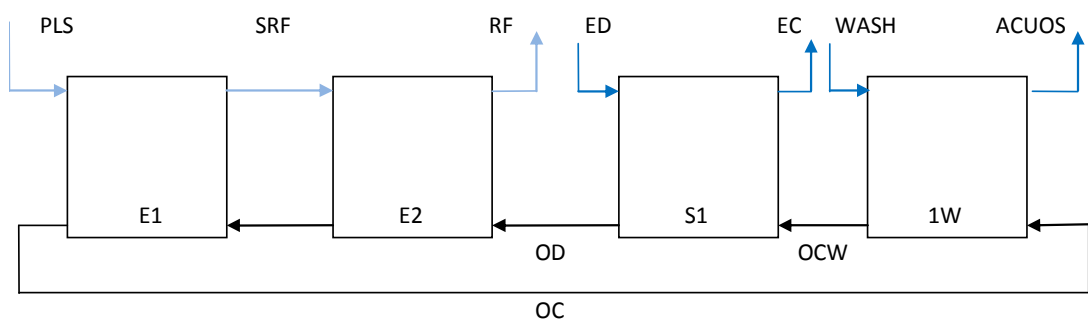
3EX2S

Estos circuitos pueden ser justificados cuando el PLS tiene un gran tenor de cobre, entre 20-25 g/l Cu y cuando es deseada una recuperación alrededor de 93%. Esto sería posible usando una configuración 2EX2S con estas condiciones, pero usando un alta relación en volumen O/A de orgánico por encima de 2.5 /1. Con todo esto los costos de capital de una planta de 2EX2S serían más altos que una de 3EX2S. Las plantas de 3EX2E también en este caso son más flexibles en operación.



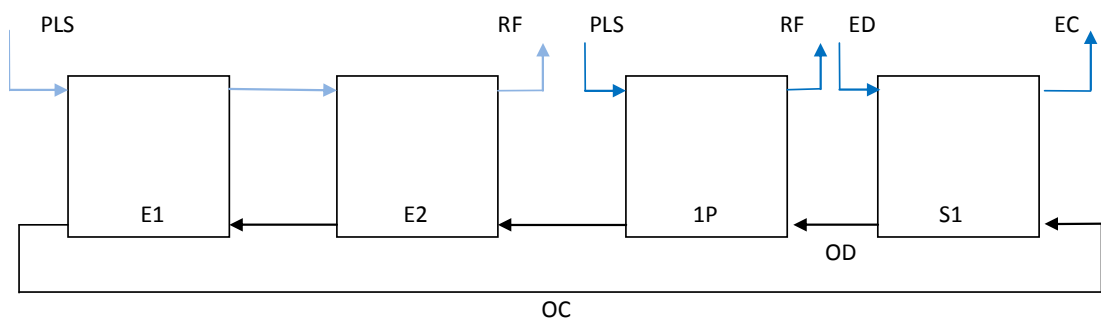
2EX1WX1S

La etapa de lavado es usada, para remover impurezas atrapadas usualmente cloro y atrapamientos químicos de hierro cargado.



2EX1PX1S

Circuitos en serie-paralelo son usados para tratar altos volúmenes ó bajos tenores de soluciones lixiviadas. La etapa paralela es a menudo usada para ajustar y mantener la producción de cobre cuando el tenor de cobre cae por debajo del diseño del proyecto y también existe la posibilidad de incrementar el flujo de PLS. Las concentraciones de extractante son relativamente altas y las recuperaciones de cobre son más bajas en circuitos en paralelo que en circuitos en serie. Ejemplo de esta configuración de estos circuitos se muestra en la figura:



Fuente: THE SOLVENT EXTRACTION OF SOME MAJOR METALS
AN OVERVIEW
Murdoch Mackenzie, *Henkel Australia Pty Ltd*, 1998.

Volúmenes empleados de orgánico LIX612 y acuoso para construir las Curvas de equilibrio y diagrama Mc.Cabe Thiele en la SX(Extracción)

-Se emplearon peras separadoras de fase de 500 ml y de 100 ml.

V_O/V_A	(ml)	(ml)
O/A	O	A
10/1	300	30
5/1	200	40
2/1	100	50
1/1	50	50
1/2	33.3	66.67
1/5	16.67	83.33
1/10	9.09	90.90

Volúmenes empleados de orgánico LIX612 y acuosos para construir las Curvas de equilibrio y diagrama Mc.Cabe Thiele en la SX (Reextracción)

Tabla Nº 20

V_O/V_A	(ml)	(ml)
O/A	O	A
3/1	75	25
1/1	50	50
1/2	30	60

Tabla Nº19

V_O/V_A	(ml)	(ml)
A/O	O	A
10/1	40	400
1/2	60	30

Tabla Nº 21

V_O/V_A	(ml)	(ml)
O/A	O	A
9/1	360	40
5/1	200	40
3/1	120	40
1/1	50	50
1/2	30	60

